This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907028 6

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

4677

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1855.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1855.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

VIER UND SECHZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

FRESENIUS, HEINTZ, HELLRIEGEL, HERTH, JOHNSON, v. KOBELL, R. LÖWIG, NEUBAUER, OSANN, RICHTER, FÜRST zu SALM-HORSTMAR, WUNDER.

Mit 2 Kupfertafeln.

LEIPZIG 1855.

VERLAG VON *JOHANN* AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Inhalt

des vier und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Versuche über die zur Fruchtbildung des Winterweizens, der Sommer-Gerste und des Sommer-Rübsen nothwendigen unorganischen Stoffe. Vom Fürsten zu Salm-Horstmar	1
II.	Ueber die chinesischen Gelbschoten. Von M. v. Orth .	10
III.	Ueber *Thuja occidentalis*. Von A. Kawalier . . .	16
IV.	Notiz über Aesculetin und Origanum-Oel. Von Dr. Fr. Rochleder	29
V.	Chemische Mittheilungen. Von Chiozza . . .	32
VI.	Beiträge zu den voluminometrischen Bestimmungsmethoden	36
VII.	Untersuchungen über die Stärke. Von A. Béchamp .	38
VIII.	Ueber zwei neue Derivate der Pikrinsäure. Von F. Pisani	42
IX.	Einige Amyläthersäuren	44
X.	Notizen.	
	1. Das Fett der Myristica Otoba	47
	2. Ueber den präparirten Catechu. Von Dr. J. J. Pohl	48
	3. Ein neuer phosphorigsaurer Aether	99
	4. Unterscheidung von echt und unecht schwarzgefärbtem Tuche. Von Dr. J. J. Pohl	51
	5. Verbindungen der Eisenblausäure mit Aethyl . .	52

Se
6. Anwesenheit des Pyridins unter den Basen des bituminösen Schieferöls von Dorsetshire. Fractionirte Krystallisation von Platinsalzen . . . . .
7. Neues Vorkommen der spiroyligen Säure . . .
8. Ein neues Harnstoffsalz . . . . . .
9. Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure .
10. Ueber Nitroglycerin . . . . . .
11. Wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd . . .
12. Ueber Bleisesquioxyd . . . . . .
13. Arsenige Säure und Jodkalium . . . . .
14. Bestimmung der Thonerde und der Oxyde des Eisens neben einander . . . . . .
15. Seltene schwedische Mineralien . . . . .
16. Chlorquecksilber-Cyanquecksilber . . . .
17. Die sogenannte Robiniasäure ist Asparagin . .
Literatur . . . . . .

Zweites Heft.

XI. Ueber Schwefelcyanplatinverbindungen. Von G. B. Buckton . . . . . .
XII. Ueber das rothe Blutlaugensalz . . . . .
XIII. Einwirkung des Jodäthyls auf Toluidin. Von Reginald J. Morley und John S. Abel . . . . .
XIV. Ueber den sogenannten Jod- und Chlorstickstoff .
XV Trimethylamin in der Häringslake. Von Gersham Henry Winkles . . . . . .
XVI. Ueber Antimon-Zinklegirungen und die Zersetzung des Wassers durch dieselben. Von Josiah P. Cooke jr.
XVII. Ueber Arsenik- und Antimon-Wasserstoff . . .
XVIII. Beitrag zur Keimungsgeschichte der ölgebenden Samen Von Dr. Hermann Hellriegel . . . .
XIX. Ueber die Margarinsäure aus Olivenöl. Von Jonas Collett, Stud. min. 1
XX. Vorläufige Notiz über das Olivenöl. Von W. Heintz 1
XXI. Notizen.
1. Ueber drei gewichtige Massen Meteoreisen bei Tuczon im Staat Sonora 1

Seite
2. Analyse eines Meteorsteins. Von H. S. Ditten 121
3. Anwendung von Wasserstoff oder Kohlensäure bei der Analyse von Mineralwässern . . . 123
4. Ueber ein Wolfram vom Harz 124
5. Atakamit von Copiapo 125
6. Ueber das Kino 126
7. Die Grubengase von Bexbach 128
8. Das Vorkommen des Quecksilbers in der Lüneburger Haide . . . . . —

Drittes Heft.

XXI. Ueber den Einfluss verschiedener Salze auf die Entwickelung der Zuckerrübe. Von Dr. G. Herth . 129
XXII. Ueber die Umwandlung des Rohrzuckers durch Wasser. Von E Maumené 147
XXIII. Ueber die aus dem Schwefelmethyl und Schwefeläthyl entstehenden Chlorverbindungen. Von A. Riche . 152
XXIV. Ueber das zweifach schleimsaure Amyloxyd. Von S. W. Johnson aus New-York 157
XXV. Cuminalkohol 159
XXVI. Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol. 161
XXVII. Substituirung der Aldehydradikale im Ammoniak . 164
XXVIII. Verbindungen des Senföl-Schwefelwasserstoffs . . 167
XXIX. Ueber die Substitutionsprodukte, welche bei Einwirkung der Salpetersäure auf Baumwolle entstehen. Von Edw. Agh. Hadow 169
XXX. Zwei homologe Glucoside 174
XXXI. Nitroglycerin und dessen Zersetzungsprodukte . . 176
XXXII. Ueber den Ammoniakgehalt des normalen Harns. Von C. Neubauer 177
XXXIII. Notizen.
1. Chemische Mittheilungen. Von James Spencer 187
2. Das Theobromin 190
3. Wirkung des Zuckers auf Metalle 191
4. Das salpetersaure Hydrargyromethyloxyd . . 192

Viertes Heft.

		Seite
XXXIV.	Ueber die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin. Von Berthelot und S. de Luca	193
XXXV.	Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Glycerin. Von M. Berthelot und S. de Luca	197
XXXVI.	Ueber neue organische Radikale, welche Arsenik enthalten. Von A. Cahours und A. Riche .	198
XXXVII.	Ueber eine neue phosphorhaltige organische Säure. Von J. Fritzsche	205
XXXVIII.	Ueber das Aluminium und die Darstellung des Natriums. Von H. Sainte-Claire Deville .	210
XXXIX.	Analyse der Mineralwässer von Harrogate . .	221
XL.	Ueber Oxydations- und Reductionsanalysen . .	225
XLI.	Neue Methode der Schwefelbestimmung . . .	230
XLII.	Ueber Bestimmung des Broms neben Chlor . .	232
XLIII.	Voluminometrische Bestimmung des Kupfers . .	234
XLIV.	Bestimmung des Gehalts an Phosphorsäure uud phosphorsauren Erden im Harn	235
XLV.	Ueber Pancreassaft	239
XLVI.	Ueber die Constitution des menschlichen Magensaftes	242
XLVII.	Notizen.	
	1. Ueber Caprylamin	244
	2. Ammoniak und Fette	246
	3. Ueber das Phillyrin	—
	4. Kaffeeblätter als Surrogat der Theeblätter .	248
	5. Ueber die Salzquelle bei Torpa	—
	6. Ueber die Verbindungen des Methyl mit Tellur	249
	7. Ueber die Einwirkung der Samenflüssigkeit auf neutrale fette Körper	251
	8. Neue schwedische Mineralien	252
	9. Ueber das Mangostin	254
	Literatur	256

Fünftes Heft.

		Seite
XLVIII.	Ueber die Knochen. Von E. Frémy	257
XLIX.	Ueber Urohämatin und seine Verbindung mit animalischem Harze. Von Dr. G. Harley	264
L.	Ueber den Ammoniakgehalt des normalen Harns. Von Dr. C. Neubauer, Assistent am chemischen Laboratorio zu Wiesbaden	278
LI.	Ueber den Butylalkohol. Von Wurtz	282
LII.	Ueber die chemische Zusammensetzung des Vesuvians. Von Rammelsberg	305
LIII.	Ueber die Umwandlung des Bleioxyds in Mennige bei gewöhnlicher Temperatur. Von A. Levol	310
LIV.	Ueber den Jodgehalt des Thaues. Von Chatin	312
LV.	Notizen.	
	1. Beschreibung gangbarer Apparate in verbesserter Form. Von Hofr. Osann	314
	2. Zirkonerde im Zoisit	316
	3. Bereitung von reinem kohlensauren Kali	319
	Literatur	320
	Berichtigungen	—

Sechstes und siebentes Heft.

LVI.	Ueber einige neue Verbindungen der Milchsäure. Von Adolph Strecker	321
LVII.	Chemische Untersuchungen der Mineralquellen zu Langenschwalbach. Von Prof. Dr. R. Fresenius	335
LVIII.	Ueber die Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd und der Talkerde. Von R. Richter in Freiberg	378
LIX.	Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Baryterde vermittelst kohlensaurer Alkalien. Von H. Rose	381
LX.	Analyse von Euxenit und Orthit. Von Hermann Strecker	384
LXI.	Optisch-krystallographische Beobachtungen und über ein neues Polariskop, Stauroskop. Vom Prof. Fr. v. Kobell	387

Seite

LXII. Notiz über den Ammoniakgehalt des Harns. Von W. Heintz 399

LXIII. Ueber eine mikrochemische Reaction auf Cholesterin und *Corpuscula amylacea*. Von Jac. Moleschott 405

LXIV. Ueber die Destillationsprodukte der Stearinsäure. Von Heintz 413

LXV. Ueber das Stibäthylium und seine Verbindungen. Von Raimund Löwig 415

LXVI. Notizen.

1. Ueber die weisse Farbe der Eisenoxyd-Alaune und über die braune ihrer wässrigen Lösungen . . 432
2. Verbindungen der Borsäure 433
3. Analyse des Allophans 434
4. Analysen von Feldspathen 435
5. Zusammensetzung des röthen Polyhalits von Vic, Depart. d. Meurthe 436
6. Analyse des oberflächlichen Bodens aus der Wüste Atacama 437
7. Die Entstehung der Borsäure und des Ammoniaks in Vulcanen 438
8. Die Fluorescenz gewisser Eisen und Platinsalze —
9. Explodirendes Antimon 439
10. Ein neues alkalimetrisches Verfahren . . . 440
11. Ermittelung des freien Broms neben Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff . . . . . —
12. Quantitative Bestimmung der Salpetersäure und Essigsäure 442
13. Ueber den Gehalt des Regenwassers an Ammoniak und Salpetersäure und deren Ermittelung . . 443
14. Analysen einiger Mineralien 444
15. Analysen einiger Kupfer-Zink-Legirungen . . 447
16. Einwirkung der Gallussäure und Gerbsäure auf Eisen und Thonerdebeizen 448

Achtes Heft.

		Seite
LXVII.	Ueber die Produkte der trocknen Destillation thierischer Substanzen. Von Thom. Anderson	449
LXVIII.	Ueber die beim Rösten des Flachses entwickelten Gase und die Zusammensetzung der gehechelten Flachsfaser. Von J. F. Hodges	453
LXIX.	Ueber das Produkt, welches aus Gerste, gesäet in Gesteine verschiedenen Alters, erhalten wurde. Von Ch. Daubeny	457
LXX.	Mineralogische Beiträge. Von F. A. Genth.	
	5. Tetradymit	466
	6. Bismutit	468
	7. Aciculit	—
	8. Barnhardtit, ein neues Mineral	—
	9. Fahlerz	469
	10. Geokronit (?)	470
	11. Granaten	—
	12. Allanit	471
	13. Wolframverbindungen in N.-Carolina	473
	14. Skorodit	—
LXXI.	Ueber die Reduction von Metalloxyden durch Bariumsuperoxyd	474
LXXII.	Ueber einige Cadmium-Salze. Von Karl Ritter von Hauer	477
LXXIII.	Notiz über vikarirende Stoffe in Alaunen. Von Adolph Kenngott in Wien	492
LXXIV.	Notizen.	
	1. Ueber einige Delphinöle und die Phocensäure. Von Berthelot	495
	2. Verfahren zur Wiederbelebung der thierischen Kohle	498
	3. Notiz über die bei der Destillation ätherischer Oele übergehenden sauren Wässer. Von Dr. philos. G. Wunder	499
	4. Rothe Tinte zum Zeichnen der Wäsche	501
	5. Chromsäure	502
	6. Ueber die Gewinnung des Ammoniaks aus Gaswässern	503

Seite

7. Ueber die künstliche Bildung von ätherischem Senföl. Von N. Zinin 504
8. Vorläufige Notiz über Verbindungen des Amyls mit Antimon 505
9. Dufrenoysit und Binnit 506
10. Ueber den Klinochlor von Achmatowsk . . 597
11. Elektrolytische Darstellung der Metalle der Alkalien und Erden 508
12. Ueber das Aluminium 511
13. Ueber Manganoxyduloxyhydrat 512
14. Chemische Untersuchung von Ichthyosismasse . 513
15. Reines farbloses Naphthalin 516

I.

Versuche über die zur Fruchtbildung des Winter-Weizens, der Sommer-Gerste und des Sommer-Rübsen nothwendigen unorganischen Stoffe.

Vom

Fürsten zu **Salm-Horstmar.**

(Fortsetzung.)

(Vergl. dies. Journ. Bd. LXI, 148, XLVI, 193, LII, 1, LVIII, 289.)

1) Winter-Weizen.

Indem ich meine fortgesetzten Versuche mit dieser Pflanze hier mittheile, muss ich gleich darauf aufmerksam machen, dass sich meine Vermuthung über die Nothwendigkeit des Natrons wohl noch nicht genügend bestätigt hat, dass vielmehr *zu viel phosphorsaures Eisenoxyd* bei den beiden ersten Versuchen mein Urtheil übereilt haben kann.

Diese Versuche mit dem Winter-Weizen beweisen *nicht*, dass die Pflanze ohne Natron Frucht tragen kann, so lange als nicht Gegenversuche in gut gewaschenem Bergkrystall angestellt sind, welche ich mir daher noch vorbehalten muss, weil der mit Schwefelsäure noch so gut gereinigte Bachsand immer noch kleinste Spuren von Natron enthalten könnte.

Was die Reinigung dieses Sandes und die Art, wie diese Versuche überhaupt angestellt wurden, betrifft, so beziehe ich mich auf das, was ich darüber im Band LXI. dieses Journals, *Seite 148 gesagt* habe.

Wenn aber Natron nothwendig zur Fruchtbildun dieser Pflanze sein sollte, so ist es von Interesse, nach Versuch 13 das Chlornatrium als Quelle des Na dienen kann.

Was das Eisen betrifft, so scheint es der *Sommer-* wenigstens bis zur Blüthenbildung nicht nothwendi bedürfen, nach Versuch 18 aber ist es wohl nothw zur Fruchtbildung.

No. 4.

65 Grm. Bachsand, *nicht* geschlämmt, *nicht* gere gut geglüht.
0,02 „ salpetersaures Kali in 15 Grm. Wasser

Am 15. Februar wurde der Samen gesäet.

Wuchs kräftig und dunkel-grün.

Halm 29 Zoll lang.

4 Früchte.

No. 5.

Ohne Natron.

65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt, waschen, geglüht.

0,018 „ Kieselsäure } kiesels. Kali } in 15 Grm. d
0,009 „ Kali } } lirtem Wass
0,02 „ salpetersaures Kali }
0,1 „ kohlens. Kalk.
0,05 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,001 „ kohlens. Manganoxydul.
0,05 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd, deutlich geglüht.

Kein Tropfen an der Spitze des Blattkeims.

Die Pflanze war krank, als sich das 4te Blatt geb Ein Nebensprosse erholte sich.

Halm 17 Zoll lang.

1 Frucht.

No. 6.

Ohne Natron, weniger Eisen.

65 Grm. Bachsand mit Salpetersäure gereinigt.
0,02 „ salpetersaures Kali in 15 Grm. destilli Wasser.
0,1 „ kohlensaurer Kalk.

0,05 Grm. drittel-phosphorsaurer Kalk.
0,02 „ kohlensaure Kalkerde.
0,03 „ schwefelsaure Kalkerde.
0,001 „ kohlens. Manganoxydul.
0,04 „ phosphors. Eisenoxyd, gut roth geglüht.

Halm 27 Zoll lang.

2 Früchte.

No. 7.

Ohne Natron mit Eisenoxyd-Hydrat.

65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.
0,02 „ salpetersaures Kali in 15 Grm. destillirtem Wasser.
0,1 „ kohlens. Kalk.
0,05 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,06 „ Eisenoxydhydrat.
0,001 „ kohlens. Manganoxydul.

Pflanze schön grün, *ohne* Nebentriebe. Halm 9 Zoll lang, aber noch nicht völlig ausgebildet, weil der Samen zu spät gesäet war, nämlich im März.

No. 8.

Ohne Natron.

65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.
0,1 „ kohlensaurer Kalk.
0,02 „ salpeters. Kali in 15 Grm. destillirtem Wasser gelöst.
0,05 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,04 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd mit etwas Sand geröstet.
0,001 „ kohlens. Manganoxydul.

Die Pflanze grün, ohne Nebentriebe. Die Pflanze war nicht vollständig ausgebildet, weil sie zu spät gesäet war.

No. 9.

Mit Natron.

65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.
0,018 „ Kieselsäure } kiesels. Kali
0,009 „ Kali }
0,004 „ Kieselsäure } kiesels. Natron
0,002 „ Natron }
} in 15 Grm. destillirtem Wasser gelöst.
0,02 „ salpeters. Kali

0,1 Grm. kohlens. Kalk.
0,05 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,001 „ kohlens. Manganoxydul.
0,05 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd, deutlich geglüht.

Kein Tropfen am Blattkeim.

Das 4te Blatt abnorm, fadenförmig, gedreht.

Halm 10 Zoll lang, 3 Blüthen.

Ohne Frucht.

No. 10.

Mit Natron, noch weniger Eisen.

65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.

0,018 „ Kieselsäure } kiesels. Kali
0,009 „ Kali }
0,004 „ Kieselsäure } kiesels. Natron
0,002 „ Natron }
0,005 „ salpeters. Natron
0,02 „ salpeters. Kali
} in 15 G Wasse

0,1 „ kohlens. Kalk.
0,05 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,001 „ kohlens. Mangan.
0,03 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd, deutlich geglüht.

Im 5ten Blatt war die Pflanze schon sichtbar kr die 2 untern Blätter abgestorben.

Halm 18 Zoll lang, 3 Blüthen.

Ohne Frucht.

No. 11.

Mit phosphors. Kali und salpeters. Natron.

65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.

0,018 „ Kieselsäure } kiesels. Kali
0,009 „ Kali }
0,005 „ salpeters. Natron
0,002 „ phosphors. Kali
} in 15 Grm. Wasser.

0,1 „ kohlens. Kalk.
0,05 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,03 „ schwefels. Kalkerde.
0,001 „ kohlens. Mangan.
0,05 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd, geglüht.

Die Pflanze im 4ten Blatt schon krank.
Halm 11 Zoll lang, 3 Blüthen.
Ohne Frucht.

No. 12.

Mit Chlornatrium und salpetersaurem Natron.
65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.
0,018 „ Kieselsäure } in 15 Grm. Wasser.
0,009 „ Kali }
0,005 „ salpetersaures Natron
0,001 „ Chlornatrium
0,02 „ salpeters. Kali
0,1 „ kohlens. Kalk.
0,04 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,04 „ halb-phosphors. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,03 „ schwefels. Kalkerde.
0,001 „ kohlens. Mangan.
0,05 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd, geglüht.
Pflanze gesund, aber das 5te Blatt abnorm.
Ende Juni Anfang der Blüthe.
Halm 23 Zoll lang, 1 Nebentrieb.
2 Früchte.

No. 13.

Ohne kieselsaures Kali, *ohne* Chlor.
65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.
0,02 „ salpeters. Kali
0,005 „ salpeters. Natron } in 15 Grm. Wasser.
0,1 „ kohlens. Kalk
0,04 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,04 „ halb-phosphors. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,03 „ schwefels. Kalkerde.
0,001 „ kohlens. Mangan.
0,05 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd, geglüht.
Pflanze gesund, grün, 1 Nebentrieb.
Ende Juni Anfang der Blüthe.
Halm 21 Zoll lang.
4 Früchte.

No. 14.

Mit Chlornatrium als Natronquelle.
65 Grm. Bachsand *mit* Schwefelsäure gereinigt.

0,2 Grm. salpetersaures Kali } in 15 Grm. Wasser.
0,001 „ Chlornatrium }
0,1 „ kohlens. Kalk.
0,04 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,04 „ halb-phosphors. Kalk.
0,02 „ kohlens. Kalkerde.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,001 „ kohlens. Mangan.
0,04 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd, geglüht.

Pflanze gesund und grün, 1 Nebentrieb.
Ende Juni Anfang der Blüthe.
Halm 21 Zoll lang.
3 Früchte.

No. 15.

Mit Natron.

65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.
0,02 „ salpeters. Kali } in 15 Grm. Wasser.
0,005 „ salpeters. Natron }
0,1 „ kohlens. Kalk.
0,05 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,001 „ „ Manganoxydul.
0,04 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd, roth geglüht.

Die Pflanze war noch nicht ausgewachsen, weil sie zu spät gesäet war, nämlich erst am 8. März.

No. 16.

Mit Natron.

65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.
0,02 „ salpeters. Kali } in 15 Grm. Wasser.
0,005 „ „ Natron }
0,1 „ kohlens. Kalk.
0,05 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,02 „ k e s. Talkerde.
0,06 „ Eisenoxydhydrat.
0,001 „ kohlens. Manganoxydul.

Die Pflanze noch nicht ausgewachsen, weil sie erst im März gesäet war. Es verdient aber doch bemerkt zu werden, dass die im März gesäeten Pflanzen im September einen Halm hatten.

No. 17.

Mit Natron und Chlor.

65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.
0,02 „ salpeters. Kali
0,005 „ „ Natron } in 15 Grm. Wasser.
0,001 „ Chlornatrium
0,1 „ kohlens. Kalk.
0,05 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,04 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd, geglüht.
0,001 „ kohlens. Manganoxydul.

Halm 21 Zoll lang.

3 Früchte, 3 Nebentriebe, die aber *vor* der Halmbildung abstarben.

No. 18.

Ohne Eisen.

65 Grm. Bachsand mit Schwefelsäure gereinigt.
0,02 „ salpeters. Kali
0,005 „ „ Natron } in 15 Grm. Wasser.
0,1 „ kohlens. Kalk.
0,06 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,02 „ kohlens. Kalkerde.

Die Pflanze war nicht vollständig ausgebildet, weil sie zu spät gesäet war. Blätter grün.

No. 19.

Versuch mit *Sommer-Weizen ohne* Eisen.

65 Grm. reinsten Bergkrystall.
0,035 „ Kieselsäure
0,018 „ Kali
0,02 „ salpeters. Kali
0,005 „ „ Natron } in 15 Grm. Wasser.
0,002 „ „ Ammoniak
0,1 „ kohlens. Kalk.
0,05 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.

Halm 13 Zoll lang.

Blüthen *ohne* Staubbeutel.

Ohne Frucht.

Dieser Versuch beabsichtigte zu beweisen, dass diese Pflanze *ohne* Eisen wachsen kann.

Das Bergkrystall-Pulver war nämlich durch Behandlung mit Salzsäure und sorgfältigstes Auswaschen frei von jeder Spur von Eisen.

2) Versuche mit Sommer Gerste.

Aus den hier nachfolgenden Versuchen scheint nach Versuch 12 entschieden zu folgen, dass die Gerste *das Natron* sowohl zur Entwicklung der Blüthe als zur Fruchtbildung *nothwendig bedarf*, wonach also die von mir im LXI. Bde. p. 154 dies. Journ. gezogenen Folgerungen dem Irrthum verfallen, und zwar aus dem Grunde, weil ich glaubte, der mit Schwefelsäure gereinigte Bachsand sei frei von Natron. Es muss also zu solchen Versuchen unbedingt gut gewaschenem Bergkrystall der Vorzug gegeben werden.

Ich muss aber noch dabei bemerken, dass der mit Schwefelsäure gereinigte Sand, nachdem er sehr gut gewaschen und geglüht war, nochmals gewaschen wurde, weil ich fand, dass nach dem Glühen in dem Waschwasser noch Spuren von schwefelsaurem Kalk nachgewiesen werden konnten.

Es folgen nun die Versuche.

No. 9.

Ohne Natron.

65 Grm. Bachsand auf das Sorgfältigste mit Schwefelsäure gereinigt.
0,1 „ kohlens. Kalk.
0,06 „ drittel-phosphors. Kalk.
0,03 „ schwefels. Kalk.
0,02 „ kohlens. Talkerde.
0,03 „ basisch-phosphors. Eisenoxyd zur Rösthitze erhitzt.
0,001 „ kohlens. Manganoxydul.
0,02 „ salpetersaures Kali in 15 Grm. destillirtem Wasser.

Der Samen war von einer Pflanze genommen, die ihn ohne Natron getragen hatte.

An der Spitze des Blattkeims zeigte sich ein Tropfen.
Blätter dunkel-grün.
6 Früchte, die nicht klein waren.

No. 10.

Mit Natron.

Dieselbe Bodenmischung wie bei 9, nur mit dem Unterschied, dass hier

0,005 Grm. *salpetersaures Natron*

zugesetzt wurden.

An der Spitze des Blattkeimes ein Tropfen.

Diese Pflanze war gleichfalls von *Samen* gezogen, der *ohne* Natron gezogen war.

6 Früchte.

No. 11.

Ohne Natron.

Dieselbe Bodenmischung wie bei 10, nur wurde das Natronsalz weggelassen.

Es wurde hier gleichfalls Samen gesäet, der *ohne* Natron gezogen war.

Der Blattkeim zeigte einen Tropfen.

4 Früchte, die etwas kleiner waren, wie bei den andern Pflanzen.

No. 12.

Ohne Natron.

65	Grm.	*Bergkrystall*-Pulver, sorgfältig gewaschen.
0,5	„	kohlens. Kalk.
0,6	„	drittel-phosphors. Kalk.
0,3	„	schwefels. Kalk.
0,2	„	kohlens. Talkerde.
0,05	„	basisch-phosphors. Eisenoxyd, geröstet.
0,02	„	salpeters. Kali.

Der Samen, der hier gesäet wurde, war gleichfalls von einer Pflanze, die *ohne* Natron gezogen war.

Die Blüthe kam nicht zum Vorschein, sondern blieb von dem letzten Blatt des Halmes umhüllt.

Ohne Frucht.

Es scheint hiernach das Natron nothwendig zu sein zur Fruchtbildung der Gerste.

3) Versuche mit Sommer-Rübsen.

Was ich über das Resultat meiner sehr zahlreichen Versuche mit dieser Pflanze zu sagen habe, beschränkt sich auf wenige Worte.

Diese Pflanze kann ohne Eisenoxydul im Boden zu finden *nicht* wachsen. Auch scheint sie phosphorsaures Kali in sehr geringer Menge zu bedürfen. Hierdurch würde sich diese Pflanze sehr von den Halmfrüchten in ihren Bedürfnissen unterscheiden.

II.

Ueber die chinesischen Gelbschoten.

Von

M. v. Orth.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XIII.)

Unter dem Namen chinesischer Gelbschoten oder Wongshi kommen Früchte einer unbekannten Pflanze aus China nach Europa. Diese Früchte sollen von einer Gentiana abstammen. Einige behaupten, dass es Früchte einer Gardenia, Andere Früchte einer Scitaminee seien. Auch wurden zwei Untersuchungen dieser Früchte publicirt*). Herr Professor Rochleder erhielt vom Herrn Apotheker Dittrich solche Gelbschoten und ich übernahm nach Aufforderung des Ersteren deren Untersuchung in seinem Laboratorium.

Die Früchte wurden zerstossen und so lange mit erneuten Mengen Weingeist von 40° ausgekocht, als derselbe

*) Die Untersuchung der chinesischen Gelbschoten von Stein. S. dies. Journ. XLVIII, 329. D. Red.

sich merklich gelb färbte. Die vereinigten weingeistigen Auszüge wurden in einer Retorte im Wasserbade in einer Atmosphäre von Kohlensäure concentrirt. Beim Erkalten, mehr noch auf Zusatz von Wasser, scheidet sich eine kleine Menge flüssigen Fettes ab, welches durch ein nasses Filter von der Flüssigkeit getrennt wurde. Die so gereinigte, schön rothgelbe Lösung wurde mit Bleizuckerlösung vermischt, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt und die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt. Das Schwefelblei hält den Farbstoff grösstentheils zurück, und wird zur Gewinnung desselben aufbewahrt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird abermals mit Bleizucker gefällt und der entstandene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die neue Menge Schwefelblei hält den letzten Rest des Farbstoffes zurück, in der Flüssigkeit ist die eisengrünende Gerbsäure enthalten. Durch Eindampfen ihrer blassgelblich gefärbten, wässrigen Lösung in einer Atmosphäre von Kohlensäure und Trocknen des Rückstandes im Vacuo erhielt man eine amorphe, bräunlich-gelbliche Masse.

0,241 Substanz gaben 0,4015 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

0,197 Substanz liessen 0,0085 oder 4,31 p. C. Asche.

In 100 Theilen nach Abzug der Asche:

		Berechn.	Gefund.
46 Aeq. Kohlenstoff	276	47,26	47,47
36 „ Wasserstoff	36	6,16	6,22
34 „ Sauerstoff	272	46,58	46,31
	584	100,00	100,00

Ein Theil der Gerbsäurelösung wurde erwärmt und mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, der ins Graulich-Grünliche ziehende gelbe Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet.

0,392 Salz gaben 0,329 Kohlensäure und 0,0825 Wasser.
0,3267 „ „ 0,1875 Bleioxyd oder 57,39 p. C. PbO.
0,1324 „ „ 0,076 „ „ 57,40 „ PbO.

Dies entspricht nahezu der Formel $C_{46}H_{28}O_{26} + 6PbO$, welche verlangt:

				Berechn.	Gefund.
46	Aeq.	Kohlenstoff	276	23,3	22,89
28	„	Wasserstoff	28	2,3	2,34
26	„	Sauerstoff	208	17,7	17,38
6	„	Bleioxyd	670,428	56,7	57,39
			1182,428	100,0	100,00

Nach Abzug des Bleioxyds berechnet sich folgende Zusammensetzung:

				Berechn.	Gefund.
46	Aeq.	Kohlenstoff	276	53,91	52,71
28	„	Wasserstoff	28	5,47	5,50
26	„	Sauerstoff	208	40,62	40,79
			512	100,00	100,00

Die im Vacuo getrocknete Säure enthält also 8 Aeq. Wasser.

$$C_{46}H_{28}O_{26} + 8HO = C_{46}H_{36}O_{34}.$$

Die mit Bleizuckerlösung von Gerbsäure und Farbstoffen befreite Flüssigkeit giebt mit Salzsäure erwärmt zuerst einen geringen braunen Niederschlag, der durch ein Filter entfernt wird und dann bis zum Kochen erhitzt, Flocken eines dunkelgrünen Körpers, der in allen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem grünen Zersetzungsprodukte hat, welches bei der Einwirkung von Säuren auf die Rubichlorsäure der Stellatäe entsteht. Auch die Zusammensetzung ist eine ganz ähnliche.

Er wurde mit Wasser gewaschen, im Vacuo getrocknet zur Analyse verwendet.

0,084 Substanz gaben 0,2169 Kohlensäure und 0,046 Wasser.

0,017 Substanz liessen 0,001 Asche oder 5,88 p. C.

Dies giebt nach Abzug der Asche:

				Berechn.	Gefund.
46	Aeq.	Kohlenstoff	288	74,81	74,82
25	„	Wasserstoff	25	6,49	6,46
9	„	Sauerstoff	72	18,70	18,72
			385	100,00	100,00

Den kleinen Mengen von diesem Körper ist es zuzuschreiben, dass kein Versuch angestellt wurde, die Sub-

stanz zu isoliren, welche durch die Einwirkung der Salzsäure dieses grüne Produkt liefert.

Die sämmtlichen Mengen von Schwefelblei, welche auf die oben angegebenen Weisen entstanden waren, wurden mit 40° Weingeist ausgekocht, die Lösung heiss filtrirt und in einem Strome von Kohlensäuregas im Wasserbade auf ein Viertel des Volumens eingeengt. Der Rückstand wurde dann über Schwefelsäure im Vacuo zur Syrupsdicke gebracht. Diese Masse, von der Farbe des doppelt-chromsauren Kali, wurde wiederholt mit Aether geschüttelt, so lange dieser dadurch gelb gefärbt wurde. Der Aether wurde verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt. Der rothgelbe, in Wasser unlösliche Rückstand wurde bei 100° C. getrocknet zur Analyse verwendet. Die Menge dieses harzartigen Farbstoffes ist äusserst gering.

0,225 Farbstoff gaben 0,508 Kohlensäure und 0,1355 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet:

				Berechn.	Gefund.
80	Aeq.	Kohlenstoff	480	61,78	61,55
49	„	Wasserstoff	49	6.31	6,66
31	„	Sauerstoff	248	31,91	31,79
			777	100,00	100,00

$$C_{80}H_{49}O_{31} = 2(C_{40}H_{24}O_{15}) + HO.$$

Der in Aether unlösliche Theil des Farbstoffes giebt an kochenden, absoluten Alkohol eine sehr geringe Menge eines gelben Farbstoffes ab, der in keiner hinreichenden Menge erhalten werden konnte, um weitere Versuche oder eine Analyse davon anzustellen. Der auch in Alkohol unlösliche Antheil beträgt die grösste Menge des Farbstoffes, obwohl auch seine Menge im Verhältniss zur Masse der Früchte nur unbedeutend ist. Er enthält viel von feuerbeständigen Bestandtheilen, die als Kalk und etwas Eisenoxyd nach dem Einäschern erkannt wurden. Die geringe Menge dieses Körpers liess keine Versuche zu, ihn rein von diesen Mineral-Bestandtheilen darzustellen.

Bei 100° C. getrocknet, wurde diese schön gelbe, amorphe, in Alkohol und Aether unlösliche Masse zur Analyse verwendet.

0,2373 Substanz gaben 0.392 Kohlensäure und 0,14 Wasser.

0,550 Substanz gaben 0,06 feuerbeständigen Rückstand oder 10,91 p. C.

Dies entspricht, nach Abzug der Asche, folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
40 Aeq.	Kohlenstoff	240	50,63	50,57
34 „	Wasserstoff	34	7,17	7,35
25 „	Sauerstoff	200	42,20	42,08
		474	100,00	100,00

$$C_{40}H_{34}O_{25} = C_{40}H_{24}O_{15} + 10\,HO.$$

Die mit Alkohol erschöpften Gelbschoten wurden mit Wasser ausgekocht und das Decoct durch Abdampfen concentrirt. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich eine Gallertmasse ab, die durch ein Leinwandfilter von der weingeistigen Flüssigkeit getrennt wurde. Durch Pressen zwischen Leinwand entfernt man so viel als möglich die Mutterlauge, löst die Gallerte in Wasser, setzt Thierkohle zu und kocht. Die von der Thierkohle abfiltrirte Lösung der Gallerte wird mit Salzsäure versetzt und dann durch Alkohol die Gallerte wieder gefällt. Die ausgeschiedenen Flocken würden leicht das Filter verstopfen, wenn die Flüssigkeit, in der sie suspendirt sind, nicht erhitzt wird, dadurch werden sie weniger voluminös und das Filtriren geht rascher von Statten. Man wäscht mit Alkohol bis keine Spur Salzsäure in der ablaufenden Flüssigkeit enthalten ist, presst zwischen Leinwand und trocknet im Wasserbade. Bei 100° C. getrocknet wurde die Gallerte zur Analyse verwendet.

0,340 Substanz gaben 0,52 Kohlensäure und 0,1626 Wasser.

0,1266 Substanz liessen 0,001 Asche oder 0,79 p. C.

Nach Abzug der Asche berechnet sich folgende Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
32 Aeq.	Kohlenstoff	192	42,10	42,04
24 „	Wasserstoff	24	5,26	5,36
30 „	Sauerstoff	240	52,64	52,60
		456	100,00	100,00

$C_{32}H_{34}O_{30}$ oder $C_{64}H_{68}O_{60}$ unterscheidet sich vom Pectin (nach Fremy = $C_{64}H_{66}O_{64}$) durch einen etwas geringeren Sauerstoffgehalt.

Die weingeistige Mutterlauge, aus welcher sich die Gallerte abgeschieden hatte, wurde mit Bleizuckerlösung ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser übergossen, dem etwas Essigsäure zugesetzt war. Die saure Lösung wurde abfiltrirt, das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die vom Schwefelblei getrennte Gerbsäurelösung im Wasserbade concentrirt; der Rückstand bei 100° C. getrocknet.

Diese Gerbsäure gab bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0,3959 Säure gaben 0,6622 Kohlensäure und 0,1775 Wasser.

0,705 Säure gaben 0,095 Asche oder 13,47 p. C.

II. 0,2383 Säure gaben 0,398 Kohlensäure und 0,1094 Wasser.

In 100 Theilen nach Abzug der Asche:

		Berechn.	Gefund.	
			I.	II.
46 Aeq.	Kohlenstoff	276	52,98	52,73	52,62
29 „	Wasserstoff	29	5,56	5,75	5,86
27 „	Sauerstoff	216	41,46	41,52	41,52
		521	100,00	100,00	100,00

$$C_{46}H_{29}O_{27} = C_{46}H_{28}O_{26} + HO.$$

$C_{46}H_{28}O_{26}$ ist aber die Zusammensetzung der an Bleioxyd gebundenen Säure.

Die wasserfr. Gerbsäure ist daher $= C_{46}H_{28}O_{26}$.
Das Hydrat der Gerbsäure $= C_{46}H_{28}O_{26} + HO$.
Die im Vacuo getrocknete Säure $= C_{46}H_{28}O_{26} + HO + 7Aq$.

Ob diese Säure ein gepaartes Kohlehydrat ist, konnte aus Mangel an Substanz nicht untersucht werden. Die Säure ist dem Aesculin homolog:

$$C_{42}H_{24}O_{26} + 4CH = C_{46}H_{28}O_{26}.$$

III.

Ueber *Thuja occidentalis*.

Von

A. Kawalier.

(A. d. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. W. Bd. XIII).

Ich habe vor einem Jahre eine Untersuchung von *Pinus sylvestris* veröffentlicht und lasse hier die Beschreibung der Versuche folgen, welche ich auf Veranlassung des Professors Rochleder in seinem Laboratorium mit *Thuja occidentalis* angestellt habe. Die Resultate derselben zeigen die grösste Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der *Abietinae* und *Cupressinae*.

Die grünen Theile der Thuja wurden mit 40° Weingeist ausgekocht, das weingeistige, stark grün gefärbte Decoct trübt sich beim Erkalten. Es scheiden sich voluminöse, gelbe Flocken einer wachsartigen Materie aus, die auf einem Filter gesammelt wurden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade der Destillation unterworfen. Nachdem der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt ist, wird dem Rückstande Wasser zugesetzt und die Destillation fortgeführt, bis aller Weingeist übergegangen ist.

Die überdestillirte, alkoholhaltige Flüssigkeit ist gelblich gefärbt und riecht eigenthümlich. Farbe und Geruch rühren von dem ätherischen Oele der Thuja her. Der Rückstand im Destillirgefässe besteht aus einer trüben, wässerigen Flüssigkeit und einer darin untersinkenden, grünen, klebrigen Harzmasse.

Die wässerige Flüssigkeit wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt: sie giebt mit Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, in dem eine gelbe, krystallisirbare Gerbsäure enthalten ist. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt, mit Bleiessig kochend heiss gefällt, einen schmutzig-gelben Niederschlag, der, nebst Spuren einer

Säure, die Citronsäure zu sein scheint, eine amorphe Gerbsäure enthält.

Die von diesem zweiten Bleisalze abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff von ihrem Bleigehalte befreit und die klare Lösung vom Schwefelblei abfiltrirt. Sie enthält Zucker und einen Bitterstoff.

Werden die mit Weingeist ausgekochten grünen Theile der Thuja mit Wasser ausgekocht, dem eine Spur Alkali zugesetzt wurde, so erhält man ein Decoct, das auf Zusatz einer Säure eine Gallerte fallen lässt.

Von den hier erwähnten Stoffen sind mehrere identisch mit denen, welche in *Pinus sylvestris* von mir nachgewiesen wurden, und ich will diese den übrigen Bestandtheilen vorausgehen lassen.

Pinipicrin.

In den grünen Theilen von Thuja ist, so wie in denen von *Pinus sylvestris*, ein Bitterstoff enthalten, den ich mit dem Namen Pinipicrin bezeichnet habe.

Die Bereitung desselben ist hier ganz dieselbe, wie ich sie in der Untersuchung über *Pinus sylvestris* beschrieben habe. Es ist zweckmässig, das Pinipicrin, bevor es in einem Kohlsensäurestrom getrocknet wird, mit etwas reinem Aether zu schütteln, der zwar Spuren Pinipicrin löst, dagegen die ganze, hartnäckig anhängende Essigsäure wegnimmt. Die Eigenschaften des Pinipicrin aus Thuja hier anzugeben, halte ich für überflüssig; sie sind dieselben wie die des Pinipicrin aus *Pinus sylvestris*. Es wird durch Säuren eben so in Zucker und Ericinol zerlegt. Zur grösseren Sicherheit wurde die Zusammensetzung eines aus Thuja dargestellten Pinipicrin durch die Analyse ausgemittelt.

0,3352 Substanz gaben **0,6816** Kohlensäure und **0,2301** Wasser.

Dies entspricht der Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
44 Aeq. Kohlenstoff	264	55,46	55,45
36 „ Wasserstoff	36	7,56	7,62
22 „ Sauerstoff	176	36,98	36,93
	476	100,00	100,00

Zucker.

Der Zucker bleibt bei der Bereitung des Pinipicrin, als unlöslich in einem Gemische von wasserfreiem Alkohol und Aether zurück. Er wird auf dieselbe Weise gereinigt, wie sich in der Untersuchung über *Pinus sylvestris* angegeben findet.

Gallerte.

Die Gallerte wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie die Gallerte aus den Nadeln von *Pinus sylvestris*.

I. **0,4491** Gallerte, bei **100°** C. getrocknet gaben **0,678** Kohlensäure und **0,2102** Wasser. Es hinterliessen **0,222** derselben **0,011** unverbrennlichen Rückstand, d. i. **0,5%** Asche.

II. **0,4826** Gallerte von einer andern Bereitung gaben **0,7254** Kohlensäure und **0,2285** Wasser.

0,2811 Gallerte hinterliessen **0,0153** unverbrennlichen Rückstand = 5,44%.

Dies entspricht folgender procentischen Zusammensetzung nach Abzug der Asche.

			Berechnet.	Gefunden.	
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	43,64	43,33	43,28
12 „	Wasserstoff	12	5,45	5,45	5,52
14 „	Sauerstoff	112	50,91	51,22	51,20
		220	100,00	100,00	100,00

Diese Gallerte besitzt also die Zusammensetzung der Gallerte aus der Rinde von *Pinus sylvestris*, während die Zusammensetzung der Gallerte der Nadeln von *Pinus sylvestris* durch die Formel $C_{16}H_{10}O_{10}$ ausgedrückt wird.

Wachs.

In der Borke von *Pinus sylvestris* ist ein Wachs enthalten, das die Zusammensetzung der Palmitinsäure oder Aethalsäure besitzt, in seinen Eigenschaften aber weit von diesen Säuren abweicht. Das Wachs der Thuja-Blätter hat *dieselbe* Zusammensetzung.

Die gelben Flocken, welche sich beim Erkalten des weingeistigen Thuja-Decoctes ausscheiden, wurden abfiltrirt und durch wiederholtes Lösen in siedendem Weingeist unter Beimengung von Thierkohle gereinigt. Das rein weisse Wachs gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2419 Substanz lieferten bei **100°** C. getrocknet **0,6649** Kohlensäure und **0,268** Wasser.

Dies entspricht in **100** Theilen folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
32 Aeq. Kohlenstoff	192	75,00	74,96
32 „ Wasserstoff	32	12,50	12,36
4 „ Sauerstoff	32	12,50	12,74
	256	100,00	100,00

Da dieses Wachs geschmolzen noch gelblich war, wurde zur weiteren Reinigung so wie zur allfälligen Trennung in einen sauren und indifferenten Theil eine Portion davon in heissem 40° Weingeist gelöst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt. Es erfolgte nur eine Spur Niederschlag, der durch ein Filter getrennt wurde. Die heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten rein weisse Flocken ab. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, im Alkohol vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und siedend filtrirt. Das Filtrat hinterlässt, im Wasserbade verdunstet, das Wachs vollkommen ungefärbt. Die Zusammensetzung war, wie die Analyse zeigte, dieselbe, wie vor dieser Behandlung, ein Beweis, dass keine Trennung in verschiedene Bestandtheile auf diese Art erfolgt war.

Diese Portion Wachs, welche sich beim Erkalten des Thujadecoctes absetzt, ist selbstverständlich der schwerlöslichere Theil des Wachses. Der leichter lösliche Theil ist in dem erkalteten Decocte gelöst geblieben. Wird von dem Decocte der Weingeist abdestillirt und gegen Ende der Destillation der Rückstand mit Wasser vermischt, so scheidet sich, wie schon Eingangs erwähnt wurde, eine klebrige, grüne Harzmasse aus, die zu Boden sinkt. Die-

ses Harz enthält auch einen Antheil Wachs beigemengt. Dieser leichter lösliche Theil kann auf folgende Weise rein erhalten werden. Man löst die harzige Masse in kochendem 40° Weingeist, versetzt die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung, wobei ein anfangs gelber, später grüner, klebriger Niederschlag entsteht. Man wäscht diesen Niederschlag mit Weingeist und zersetzt ihn unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff, erhitzt die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei, filtrirt auf einem mit heissem Wasser umgebenen Trichter und lässt das Filtrat erkalten. Es scheiden sich gelbe Flocken von Wachs aus, welches durch wiederholtes Lösen in heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Da man bei dem Trocknen des Wachses bei 100° C. immer eine eintretende Veränderung durch Oxydation bemerkte, wurde das Wachs im Vacuo getrocknet.

0,1748 Wachs gaben 0,4799 Kohlensäure und 0,1982 Wasser oder in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
32 Aeq. Kohlenstoff	192	75,00	74,87
32 „ Wasserstoff	32	12,50	12,59
4 „ Sauerstoff	32	12,50	12,54
	256	100,00	100,00

Der sich zuerst ausscheidende Antheil des Wachses hat also dieselbe Zusammensetzung, wie der noch gelöst bleibende Theil. Daraus geht ferner hervor, dass das Wachs der Thuja-Blätter dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Wachs der Borke von *Pinus sylvestris.*

Da dieses Wachs zwar die Zusammensetzung, nicht aber die Eigenschaften der Palmitinsäure oder Aethalsäure besitzt und daher wahrscheinlich einer anderen Formel als der Formel $C_{32}H_{32}O_4$ entspricht, so war es nothwendig einige Versuche anzustellen, um über Constitution dieser Substanz etwas in Erfahrung zu bringen.

Die Resultate, die ich bei Behandlung dieses Wachses
„ Natronkalk erhielt sind in den folgenden Zeilen be-
eben.

Das mit Natronkalk gemischte Wachs wurde in einer
e *im* Oelbade einer Temperatur von 240°—250° (des

Oelbades) ausgesetzt, wobei etwas Wasser und Spuren eines nach Seife riechenden, fetten Oeles übergingen. Der bei Abschluss der Luft erkaltete Retorten-Inhalt wurde zerrieben und mit viel kaltem Wasser ausgezogen. Die wässerige Lösung, von dem unlöslichen Theile durch ein Filter getrennt, gab auf Zusatz von Salzsäure einen flockigen, weissen Niederschlag, der, mit Wasser gewaschen, geschmolzen und bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte:

0,2188 Substanz gaben **0,5464** Kohlensäure und **0,2205** Wasser, oder auf **100** Theile berechnet:

			Berechnet.	Gefunden.
36 Aeq.	Kohlenstoff	216	68,35	68,10
36 „	Wasserstoff	36	11,39	11,19
8 „	Sauerstoff	64	20,26	20,71
		316	100,00	100,00

Der in Wasser unlösliche Theil des Retorten-Inhaltes wurde im Wasserbade getrocknet, fein zerrieben und mit Aether ausgezogen. Der mit Aether erschöpfte Rückstand wurde mit salzsäurehaltendem Wasser zersetzt. Die Säure des Kalksalzes scheidet sich bald aus und schwimmt auf der Chlorcalciumlösung. Sie wird in ammoniakhaltigem Wasser gelöst, mit Thierkohle in Berührung gebracht, und aus der Lösung durch Salzsäure gefällt.

0,2609 Substanz gaben bei 100° C. getrocknet **0,6928** Kohlensäure und **0,280** Wasser.

In **100** Theilen entspricht dieses folgender Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
36 Aeq.	Kohlenstoff	216	72,48	72,41
34 „	Wasserstoff	34	11,41	11,88
6 „	Sauerstoff	48	16,11	15,71
		298	100,00	100,00

Dieses ist die Zusammensetzung der Oelsäure der nicht trocknenden Oele, von der dieser feste Körper in seinen Eigenschaften weit verschieden ist.

Das Wachs aus den Nadeln des *Pinus sylvestris*, welches ich mit dem Namen Ceropinsäure bezeichnet habe, entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{36}H_{34}O_5$,

unterscheidet sich nur durch einen geringen Sauerstoffgehalt von der in Rede stehenden wachsartigen Säure. Die Säure, welche aus der wässerigen Lösung des Retorten-Inhaltes gewonnen wurde, enthält die Elemente von zwei Aequivalenten Wasser mehr als die Säure des Kalksalzes. $C_{36}H_{34}O_6 + 2HO = C_{36}H_{36}O_8$.

Es wurde erwähnt, dass das Kalksalz vor der Zersetzung durch Salzsäure mit Aether erschöpft wurde. Der ätherische Auszug hinterlässt nach Verflüchtigung des Aethers eine wachsartige, weisse, rissige, spröde Masse.

0,1698 dieser Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,4972 Kohlensäure und 0,2145 Wasser.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
36 Aeq.	Kohlenstoff	216	80,00	79,85
38 „	Wasserstoff	38	14,07	14,01
2 „	Sauerstoff	16	5,93	6,14
		270	100,00	100,00

Die Formel $C_{36}H_{38}O_2$ drückt die Zusammensetzung des Alkohols der Stearophansäure aus, so wie die Säure des Kalksalzes $C_{36}H_{34}O_6$ als Stearophansäure betrachtet werden kann, in der zwei Aequivalente Wasserstoff durch Sauerstoff substituirt sind, denn:

$$\underbrace{C_{36}H_{36}O_4}_{\text{Stearophansäure.}} - 2H + 2O = \underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Säure aus dem Kalksalze.}}$$

Ob bei dieser Zersetzung des Wachses wirklich der Alkohol der Stearophansäure erhalten wurde, konnte aus Mangel an Material nicht durch Versuche entschieden werden.

Die Zusammensetzung des Wachses müsste, dieser Zersetzungsweise nach, nicht durch die Formel $C_{32}H_{32}O_4$ ausgedrückt werden, sondern würde der Formel $C_{216}H_{211}O_{27}$ entsprechen. Diese fordert folgende procentische Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund. im Mittel.
216 Aeq.	Kohlenstoff	1296	75,21	75,03
211 „	Wasserstoff	211	12,25	12,30
27 „	Sauerstoff	216	12,54	12,67
		1723	100,00	

$$C_{216}H_{211}O_{27} = C_{108}H_{103}O_{11} + C_{108}H_{107}O_{15} - HO.$$

$$C_{108}H_{102}O_{11} = \begin{matrix} C_{36}H_{33}O_5 \\ C_{36}H_{33}O_5 \\ C_{36}H_{37}O \end{matrix} \qquad C_{108}H_{107}O_{15} = \begin{matrix} C_{36}H_{35}O_7 \\ C_{36}H_{35}O_7 \\ C_{36}H_{37}O \end{matrix}$$

Das Wachs wäre ein Gemenge zu gleichen Theilen aus zwei Wachsarten, wovon jede aus einem Aequivalent eines Aethers $C_{36}H_{37}O$ und einer Säure im wasserfreien Zustande bestünde, die in dem einen Wachse $C_{36}H_{35}O_7$ in dem andern $C_{36}H_{33}O_5$ wäre.

Ich lege auf diese Zahlen keinen besonderen Werth, da ich bei Wiederholung des Versuches mit Wachs, welches aus einer andern Menge Thuja dargestellt war, ganz andere Spaltungsprodukte erhielt. Das chinesische Pflanzenwachs von *Rhus succedaneum* ist nach Brodie nach der Formel $C_{108}H_{107}O_4$ zusammengesetzt, es enthält also eben so viel Kohlenstoff-Aequivalente aber weit weniger Sauerstoff. Aus zwei Aequivalenten des Wachses aus China müssten 5 Aequivalente Wasserstoff austreten und 19 Sauerstoff aufgenommen werden um das Thuja-Wachs zu geben:

$$C_{216}H_{216}O_8 - H_5 + O_{19} = C_{216}H_{211}O_{27}.$$

Wachs aus Thuja wurde längere Zeit mit Kalilauge gekocht, die Masse liess sich nicht filtriren, sie wurde mit Kochsalz und Chlorcalciumlösung versetzt und auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen. Die ablaufende Flüssigkeit liess auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Flocken fallen, die durch Behandlung mit Alkohol in mehrere Produkte zerlegt werden konnten, für deren Reinheit keine Bürgschaft zu geben ist. Der in Wasser unlösliche Theil wurde getrocknet und mit Aether erschöpft. Der Aether lässt nach dem Verdunsten einen Rückstand, der durch Lösen in siedendem Alkohol in einen sehr schwerlöslichen und einen etwas leichter löslichen Theil getrennt wurde.

Die folgenden Analysen sind mit Substanz von zwei verschiedenen Bereitungen ausgeführt. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanzen gaben folgende Resultate:

I. 0,2422 Substanz gaben 0,704 Kohlensäure und 0,2882 Wasser;

II. 0,1705 Substanz gaben 0,4972 Kohlensäure und 0,2015 Wasser.

oder in **100** Theilen:

			Berechn.	Gefunden.	
				I.	II.
58 Aeq.	Kohlenstoff	348	79,45	79,27	79,53
58 „	Wasserstoff	58	13,24	13,22	13,13
4 „	Sauerstoff	32	7,21	7,51	7,34
		438	100,00	100,00	100,00

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung des cerotinsauren Aethyloxydes, ohne mit diesem identisch zu sein.

Die mit Aether erschöpfte Kalkseife wurde durch salzsäurehaltiges Wasser zersetzt. Die ausgeschiedene, wachsartige Säure wurde in einem Gemenge von Alkohol und Aether gelöst und Thierkohle zugegeben, um die gelbliche Färbung zu entfernen. Wird aus der Lösung der Aether verjagt, so scheiden sich einige Flocken ab, die durch Filtriren entfernt wurden. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols setzte sich die Säure in kleinen, blumenkohlartig gruppirten Krystallen ab.

I. **0,3252** der im Vacuo getrockneten Säure gaben **0,835** Kohlensäure und **0,3517** Wasser.

II. **0,1887** der im Vacuo getrockneten Säure gaben **0,4871** Kohlensäure und **0,205** Wasser.

Auf **100** Theile berechnet:

			Berechn.	Gefunden.	
				I.	II.
58 Aeq.	Kohlenstoff	348	70,44	70,01	70,37
58 „	Wasserstoff	58	11,74	12,02	12,02
11 „	Sauerstoff	88	17,82	17,97	17,61
		494	100,00	100,00	100,00

Das Material zu I. und II. war aus verschiedenen Portionen Thuja dargestellt worden.

Durch Fällen einer Portion dieser Säure aus ihrer Lösung in ammoniakhaltigem Wasser durch Chlorbaryum-Lösung wurde ein Barytsalz dieser Säure in Form weisser, etwas schleimiger Flocken dargestellt, die im Vacuo getrocknet zur Analyse verwendet wurden.

0,264 Substanz gaben **0,525** Kohlensäure und **0,2149** Wasser.

0,195 Substanz gaben 0,0725 schwefelsauren Baryt oder 24,41 p. C. Baryt.

0,1703 Substanz gaben 0,0630 schwefelsauren Baryt oder 24,31 p. C. Baryt.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet:

			Berechn.	Gefund.
58 Aeq.	Kohlenstoff	348	54,54	54,20
57 „	Wasserstoff	57	8,93	9,04
10 „	Sauerstoff	80	12,54	12,45
2 „	Baryumoxyd	153,066	23,99	24,31
		638,066	100,00	100,00

Eine andere Portion Wachs wurde mit Natronkalk behandelt, die Masse mit Wasser ausgezogen, der unlösliche Rückstand getrocknet, mit Aether erschöpft und das Kalksalz mit Salzsäure zersetzt.

Die Säure des Kalksalzes gab diesmal bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3284 Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,844 Kohlensäure und 0,3535 Wasser.

Dies entspricht folgender Formel:

			Berechn.	Gefund.
58 Aeq.	Kohlenstoff	348	70,32	70,06
58 „	Wasserstoff	58	11,91	11,95
11 „	Sauerstoff	88	17,78	17,99
		494	100,00	100,00

Die Lösung der Säure in heissem 40° Weingeist wurde mit Wasser vermischt bis eine starke Trübung entstand, dann Ammoniak tropfenweise zugesetzt bis die Trübung verschwand und die klare Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt. Der gelatinöse Niederschlag wurde im Vacuo getrocknet.

0,365 Salz gaben 0,720 Kohlensäure und 0,2963 Wasser.

0,2195 gaben 0,0785 schwefelsauren Baryt = 0,0515 oder 23,49 p. C. BaO.

Dies entspricht folgender Formel:

			Berechn.	Gefund.
58 Aeq.	Kohlenstoff	348	53,78	53,69
58 „	Wasserstoff	58	8,96	9,02
11 „	Sauerstoff	88	13,61	13,80
2 „	Baryumoxyd	153,066	23,65	23,49
		647,066	100,00	100,00

Nach Abzug des Baryumoxydes berechnet sich die Säure zu 70,17 p. C. C, 11,79 p. C. H und 18,04 p. C. O.

Der aus dem Kalksalze dieser Säure durch Aether ausgezogene, wachsartige Körper, durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, gab bei der Analyse:

0,2574 im Vacuo getrocknet 0,7622 Kohlensäure und 0,3247 Wasser;

oder auf 100 Theile berechnet:

			Berechn.	Gefund.
42 Aeq.	Kohlenstoff	252	80,77	80,75
44 „	Wasserstoff	44	14,10	14,01
2 „	Sauerstoff	16	5,13	5,24
		312	100,00	100,00

Das Thuja-Wachs würde dieser Spaltung zu Folge aus einer Verbindung von $C_{42}H_{41}O$ und $C_{58}H_{57}O_{11}$ bestehen müssen.

		Berechn.	Gefund. im Mittel.
C_{158}	948	75,00	75,03
H_{156}	156	12,34	12,30
O_{20}	160	12,66	12,67
	1264	100,00	100,00

$$C_{158}H_{156}O_{20} = \begin{cases} C_{58}H_{56}O_9 \\ C_{58}H_{57}O_{10} \\ C_{42}H_{43}O_1 \end{cases}$$

Die grossen Schwierigkeiten, welche bei einer Untersuchung eines Wachses zu überwinden sind, konnten wegen der geringen Menge Material nicht vollkommen bewältigt werden. Selbst wenn man einen Viertelcentner Thuja auf einmal in die Arbeit nimmt, erhält man immer nur geringe Quantitäten von reinem Wachse zur weiteren Bearbeitung.

Harze.

Es wurde weiter oben erwähnt, dass das alkoholische Decoct der Thuja nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Zusatz von Wasser ein grünes, klebendes Gemenge von Harz und etwas Wachs ausscheidet, welches in 40° Weingeist gelöst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, einen Niederschlag liefert, in dem der Antheil an
enthalten ist. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff behandelt

um das Blei zu entfernen. Das ausgeschiedene Schwefelblei nimmt alles Chlorophyll auf, so dass das Filtrat gelb erscheint.

Wird der Alkohol von dieser Flüssigkeit abdestillirt, so scheidet sich ein halbflüssiges Harz aus, welches in sehr verdünnter Kalilauge gelöst wird. Die klare, braune Lösung wird mit Chlorcalciumlösung vollständig ausgefällt, der gelbe Niederschlag, nachdem er sich abgesetzt hat von der Mutterlauge durch Decantiren getrennt und mit einer grossen Menge Wasser angerührt. Man sammelt ihn auf einem Filter. Die Mutterlauge und sämmtliche Waschwasser werden vereinigt und mit Salzsäure versetzt, worauf ein Niederschlag in Form von voluminösen gelblichweissen Flocken entsteht. Diese werden auf ein Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und wieder in Kalkwasser gelöst. Es gelingt nicht die braungelbe Farbe durch Thierkohle wegzunehmen. Die Reinigung wird aber auf folgende Art erzielt. Man leitet einen Strom Kohlensäuregas in die Lösung, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht, filtrirt von dem entstandenen Niederschlage ab und fällt aus dem Filtrate durch Salzsäure. Der Niederschlag ist jetzt, so lange er grossflockig ist, weiss, wenn er aber zusammenbackt, ist er gelb. Diese Masse löst sich vollkommen in Aether und bleibt nach dem Verdunsten desselben, als eine durchsichtige Harzmasse zurück die sich zu einem citrongelben Pulver zerreiben lässt.

0,2727 Substanz, im Vacuo getrocknet, gaben 0,684 Kohlensäure und 0,1665 Wasser, oder in 100 Theilen:

			Berechn.	Gefund.
40 Aeq.	Kohlenstoff	240	68,37	68,39
23 „	Wasserstoff	23	6,55	6,78
11 „	Sauerstoff	88	25,08	24,83
		351	100,00	100,00

Dieser Körper kann als das Hydrat einer Verbindung betrachtet werden, die durch Substitution des Wasserstoffes durch Sauerstoff aus einem Camphene gebildet wurde.

$$C_{40}H_{23}O_{11} = C_{40}H_{22}O_{10} + HO.C_{40}H_{22}O_{10} = C_{40}H_{32} - 10H + 10O.$$

Der durch Kohlensäure in der eben erwähnten Flüssigkeit entstandene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen,

im Wasserbade getrocknet und mit Aether ausgezogen, wobei kohlensaurer Kalk zurückbleibt. Die ätherische Lösung lässt nach Vertreiben des Aethers im Wasserbade, eine schwach gelbliche, spröde Masse zurück, die zerrieben ein weisses, stark elektrisches Pulver darstellt.

0,2187 Substanz, im Vacuo getrocknet, gaben 0,565 Kohlensäure und 0,1828 Wasser.

0,1615 liessen 0,001 feuerbeständigen Rückstand oder 0,6 p. C. Asche.

0,2047 Substanz gaben 0,1735 Wasser.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.	
24 Aeq.	Kohlenstoff	144	70,93	70,82	
19 „	Wasserstoff	19	9,36	9,33	9,46
5 „	Sauerstoff	40	19,71	19,85	
		203	100,00	100,00	

Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Körpers zeigen, dass er identisch ist mit jener Substanz in den Nadeln von *Pinus sylvestris*, die ich „chinovige Säure" genannt habe.

Der Niederschlag, welcher durch Chlorcalcium in der alkalischen Harzlösung entsteht, löst sich getrocknet, grösstentheils in Aether auf. Der nach Verjagen des Aethers bleibende Rückstand löst sich theilweise in Alkohol von 40°. Der ungelöste Theil enthält wenig eines schwarzbraunen Harzes und viel Kalk. Der gelöste Theil wurde durch Abdestilliren des Weingeistes und Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure haltendem Wasser gereinigt. Es bleibt ein halbflüssiges, klebendes Harz von braungelber Farbe, mit einem sehr kleinen Sauerstoffgehalte zurück, was aber noch ein Gemenge zu sein schien von mehreren Körpern, wesshalb ich die Analysen desselben hier nicht anführe.

Gerbsäuren.

Die Gerbsäuren von *Thuja occidentalis* sind in der wässrigen Flüssigkeit enthalten, aus welcher sich die Harze und das Wachs ausgeschieden haben. Diese Flüssig-

keit giebt mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, worin die Hauptmenge der krystallisirten Gerbsäure enthalten ist, während aus der erhitzten Mutterlauge durch Bleiessig ein Niederschlag gefällt wird, welcher den grössten Theil der amorphen Gerbsäure enthält, nebst einer kleinen Menge einer Säure, die Citronsäure zu sein scheint. Diese Säuren werden die zweite Abtheilung dieser Abhandlung ausmachen.

IV.

Notiz über Aesculetin und Origanum-Oel.

Von

Dr. **Fr. Rochleder.**

Bei der Untersuchung der Wirkungen, welche schwefligsaure Alkalien auf organische Substanzen ausüben, habe ich auch das Verhalten des Aesculetin und Origanum-Oels geprüft. Die Untersuchung der Produkte, welche diese Körper liefern, ist noch nicht vollendet. Da aber eine längere Zeit erforderlich sein dürfte, ihr Studium zu vollenden, so will ich in der Kürze die gewonnenen Resultate mittheilen.

Das Origanum-Oel mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak oder Natron in concentrirter Lösung erwärmt, trennt sich in einen flüssigen Theil und eine feste, weisse Masse. Ob das Natron- oder Ammoniak-Salz angewendet wird, ist gleichgültig, die Produkte bleiben dieselben. Der flüssige Antheil wird mechanisch von dem festen Produkte getrennt, das letztere zerrieben und mit Alkohol, Aether und Wasser gewaschen. Es stellt ein amorphes, weisses Pulver dar. Weder Schwefel noch Natron oder Ammoniak sind darin enthalten. Es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Analysen werde ich später mittheilen. Der flüssig bleibende Theil des Origanum-Oels wird durch Destillation mit Wasser gereinigt, wodurch es

farblos erhalten wird. Dieses Oel gehört zur Classe der Camphene.

Das Aesculetin löst sich in einer concentrirten, wässrigen Lösung von doppelt-schwefligsaurem Ammoniak in der Siedhitze mit Leichtigkeit. Wird das Sieden kurze Zeit fortgesetzt, so scheidet sich von dem schwerlöslichen Aesculetin keine Spur mehr ab. Die gelbliche Lösung zieht auf Zusatz von Alkalien mit grosser Begierde Sauerstoff an. Einige Tropfen Ammoniak bewirken eine dunklere gelbe Färbung, die durch Schütteln mit Luft sogleich in eine blutrothe übergeht. Zuletzt färbt sich die Lösung dunkel-indigblau. Setzt man statt Ammoniak vorsichtig Barythydratlösung zu, so fällt die schweflige Säure des überschüssigen doppelt-schwefligsauren Ammoniaks als schwefligsaurer Baryt nieder. So wie die überschüssige, schweflige Säure entfernt ist, wird die Flüssigkeit durch Aufnahme von Sauerstoff blutroth. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Substanz, welche durch schwefligsaures Ammoniak aus Aesculetin erzeugt wird, von dem schwefligsauren Ammoniak zu trennen. Dagegen gelingt es, das Produkt der Oxydation dieses Körpers zu erhalten. Wird eine Lösung, die durch Ammoniakzusatz und Schütteln mit Luft blau geworden ist, mit Baryt- oder Blei-Salzen versetzt, so entsteht ein dunkel-violetter oder ein dunkelindigblauer Niederschlag, je nachdem die Flüssigkeiten etwas angesäuert oder neutral sind. Wird das indigblaue Bleisalz mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so entsteht eine schöne, grüne Lösung, die mit wenig Wasser vermischt die grüne Farbe verliert, fast farblos mit einem Stich ins Gelbliche wird. Durch Concentration kommt die grüne Farbe wieder zum Vorschein. Die grüne Flüssigkeit mehrere Tage an die Luft gestellt, wird prachtvoll blutroth. Der Rückstand den die grüne Flüssigkeit lässt, ist dunkelschwarzgrün und löst sich wieder mit grüner Farbe; die roth gewordene Flüssigkeit lässt einen dunkeln, dem Carthamin ähnlichen Rückstand. Die rothe Substanz giebt mit Basen blaue Salze. Bei der trockenen Destillation entsteht ein orangegelber *Farbestoff* und viel eines weissen Ammoniaksalzes, das

mit Salzsäure erwärmt, viel Schwefel abscheidet, während sich Salmiak bildet und schweflige Säure entweicht. Nebenbei ist ein Körper unter den Destillationsprodukten enthalten, der durch Reagentien leicht in grüne und rothe Produkte verwandelt wird. Wird die Lösung des Aesculetin in kochendem doppelt-schwefligsauren Ammoniak mit so viel Barytwasser vermischt, als nöthig ist, um die freie schweflige Säure zu entfernen, vom schwefligsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade erwärmt, so hat man eine dunkelrothe Flüssigkeit von dunkelkirschrother Farbe im durchfallenden Lichte, von prachtvoll blutrother Farbe im reflectirten Lichte. Mit sehr viel Wasser verdünnt, wird die Flüssigkeit schwachgelblich, im durchfallenden Lichte ist sie noch intensiv-blutroth. Diese rothe Flüssigkeit wird, mit Kohlensäure gesättigt, dunkel, nimmt aber nach Austreiben der Kohlensäure ihre hellrothe Farbe wiederum an. Alle erwähnten Substanzen enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Der Schwefelgehalt ist erst nach der Zerstörung der Substanz darin nachzuweisen. Kochen mit Salzsäure entwickelt weder Schwefelwasserstoff noch schweflige Säure. Auch ist der Stickstoff nicht als Ammoniak in diesen Verbindungen enthalten. — Ich habe geglaubt, diese Notiz der kaiserlichen Akademie vorläufig mittheilen zu müssen, damit ich nicht später gezwungen bin, an mir selbst zum Plagiator zu werden, da sich Herr Zwenger mit dem Aesculin beschäftigt, wie aus dem Aprilhefte der Annalen von Liebig und Wöhler ersichtlich ist. Ich werde in der Abhandlung über das Aesculetin auf die Arbeit des Herrn Zwenger zurückkommen und dort die Differenzen besprechen, welche sich zwischen seinen Elementar-Analysen und denen finden, welche Herr Dr. Schwarz in meinem Laboratorium ausgeführt hat. Die Formel des Aesculetin von Zwenger scheint mir höchst unwahrscheinlich; das Aesculetin ist nach Zwenger eine siebenbasische Säure! Die direkt bestimmten Mengen von Zucker und Aesculetin, die aus der Zersetzung des Aesculins resultiren, sind nicht mit der Formel des Aesculins von Zwenger in Einklang zu bringen. Der Kohlenstoff

des durch mehrere Tage bei 100° C. getrockneten Aesculins ist ganz derselbe, welchen Herr Zwenger für das geschmolzene Aesculin aufstellt. Langes Trocknen bei 100° C. hat daher denselben Erfolg wie das Schmelzen. Es handelt sich also um keine Differenz im Kohlegehalt, sondern um eine Differenz im Wasserstoffgehalt. Der Wasserstoff des von Schwarz verbrannten Aesculins ist gleich dem von Zwenger in dem nicht geschmolzenen Aesculin gefundenen. Für das Aesculetin wurden beiderseits dieselben Zahlen gefunden, ebenso für dessen Bleiverbindung. Nach den Formeln von Zwenger wäre das Zerfallen des Aesculins in Zucker und Aesculetin nicht verbunden mit einer Aufnahme von Wasser, wie dies beinahe immer bei derlei Zersetzungen der Fall ist. Das Aesculetin löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser grösstentheils unverändert ausgefällt. Es scheint mir ganz unwahrscheinlich, dass ein Körper von solcher Beständigkeit eine so hohe Zusammensetzung, wie sie Zwenger durch die Formel $C_{64}H_{22}O_{28}+5$ Aq. ausdrückt, besitzen soll.

V.

Chemische Mittheilungen.

Von

Chiozza.

I. H. Malerba (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 102) hat folgende wasserfreie Säuren dargestellt, deren Zusammensetzung wir in Gerhardt's Schreibweise wiedergeben:

Wasserfreie Oenanthylsäure bildet sich durch Zusammenbringen von 6 At. völlig trocknem önanthylsauren Kali und 1 Aeq. Phosphoroxychlorid unter Wärmeentwicklung. Mit önanthylsaurem Baryt gelingt die Darstellung nicht. Die Säure ist ein farbloses Oel von 0,91 spec. Gew. bei

14°, riecht kalt nur schwach, erwärmt aromatisch, lässt sich nicht an der Luft aufbewahren, ohne ranzig zu werden, und besteht aus $\left.\begin{matrix}C_7H_{13}O\\C_7H_{13}O\end{matrix}\right\}$ O. Durch Alkalien wird sie wie alle wasserfreien Säuren zersetzt, mit Ammoniakflüssigkeit giebt sie

Oenanthylamid, eine weisse, krystallinische Masse, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt. Es bildet rein perlmutterglänzende Blätter, die bei 95° schmelzen, bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig sind.

Benzoyl-Oenanthylat bildet sich bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf önanthylsaures Kali. Es ist ein farbloses Oel von 1,043 spec. Gew., neutral, riecht wie Oenanthylsäure und besteht aus $\left.\begin{matrix}C_7H_{13}O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}$ O. An der Luft füllt es sich bald mit Krystallen von Benzoësäure.

Cumyl-Oenanthylat, wie das vorige dargestellt, ist farblos, leichter als Wasser und riecht etwas aromatischer als die wasserfreie Oenanthylsäure. Es besteht aus $\left.\begin{matrix}C_7H_{13}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}$ O.

Wasserfreie Stearinsäure ist schwierig von einer Beimengung des Stearinsäurehydrats zu befreien. Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{33}O\\C_{17}H_{33}O\end{matrix}\right\}$ O verlangt 78,5 p. C. Kohlenstoff; der Verf. fand 77,7 p. C.

Benzoyl-Stearat $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{33}O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}$ O bildet sich durch Erhitzen gleicher Aequivalente von Chlorbenzoyl und stearinsaurem Kali im Oelbade. Der mit der geschmolzenen Masse gekochte Aether lässt beim Erkalten glänzende, bei 70° schmelzende Blätter der Verbindung ausscheiden.

Benzoyl-Myristat $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{27}O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}$ O wird wie die zuletzt erwähnte Verbindung erhalten, es bildet glänzende durchsichtige Blätter, die bei 38° schmelzen, bei 36° erstarren.

H. A. Biffi hatte, ehe er von Arppe's Untersuchungen (s. dies. Journ. LXII, 54) Kenntniss bekommen, ebenfalls die Einwirkung des Ammoniaks und Anilins auf Py-

roweinsäure untersucht und ist zu denselben Resultaten wie Arppe gekommen; nur giebt er den Schmelzpunkt des Pyrotartanils statt 98° auf 104° an.

Eine neue Anilinverbindung erhielt B. durch Einwirkung des Sulfophenylchlorürs ($C_6H_5SO_2$) auf das Anilin. Sie bildet eine ölartige Substanz, die aus alkoholischer Lösung in schönen schwach rosenrothen Prismen krystallisirt. Die Krystalle lösen sich auch in Aether, aber nur sehr wenig in Wasser. Das trockne *Sulfophenylanilid* schmilzt bei 110° und in siedendem Wasser zu einer ölartigen Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist.

III. A. Frapoli untersuchte *Mehl* und *Kleie*, um die Methoden zu prüfen, die man zur Benutzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kleie vorgeschlagen hat. Das Wasser im Mehl und der Kleie wurde ermittelt durch 2-stündiges Erhitzen der Substanzen bis 110—120°. Der Wasserverlust betrug dabei 13,18 p. C. im Mehl.

Der Stickstoffgehalt, theils mittelst Platinchlorid, theils mittelst titrirter Säure ermittelt, betrug in normal feuchtem Mehl im Mittel aus 5 Versuchen, deren äusserste Zahlen 1,91 und 2,01 sind, 2,10 p. C. Dies entspricht 13,10 p. C. stickstoffhaltigen Substanzen, wenn nämlich letztere 16 p. C. Stickstoff enthalten.

Die Kleie verlor bei 110—120° 14,07 p. C. Wasser und enthielt im Mittel 3,34 p. C. Stickstoff, die unter der Voraussetzung wie beim Mehl 20,8 p. C. stickstoffhaltigen Substanzen entsprachen.

Durch Behandeln von Kleie mit Wasser von +40° erhielt man eine Flüssigkeit, die nach dem Seihen und Verdampfen einen bei 100° getrockneten Rückstand, im Betrag von 20 p. C. der Kleie, hinterliess. Derselbe hatte das Ansehen von getrocknetem Leim, roch wie Brodkruste und enthielt 2,10 p. C. Stickstoff, entsprechend 13,4 p. C. stickstoffhaltigen Substanzen.

Die nach dem Auswaschen der Kleie zurückgebliebene Masse, bei 100° getrocknet, enthielt noch 2,9 p. C. Stickstoff = 18 p. C. stickstoffhaltiger Substanzen.

Das Wasser entzieht demnach der Kleie nur ungefähr $^1/_9$ der in ihr enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen.

IV. C. Calvi fand, dass bei der *trocknen Destillation des fettsauren Kalks* sich Wasserstoff entwickelte und ein Oel überging, welches bei 80° zu sieden beginnt. Er fing die Portionen zwischen 80 — 90°, zwischen 150 — 160° und zwischen 160 — 200° auf, zwischen 90 — 150° gingen nur wenige Tropfen über.

Das Destillat von 85° Siedepunnt roch angenehm ätherisch, war theilweis in Wasser löslich und bestand in 100 Theilen aus:

C	57,2
H	14,7
O	27,9

Die Eigenschaften des bei 90° siedenden Destillats waren denen des vorigen ähnlich, die Zusammensetzung in 100 Theilen war aber:

C	53,4
H	13,4
O	33,1

Behandelt man diese Destillate mit Kalikalk und dann mit Säure, so zeigt sich der Geruch nach Propionsäure, sie scheinen also Gemenge zu enthalten, unter denen das Aldehyd der Propionsäure.

Das Destillat zwischen 156—160° besitzt Geruch und nahezu Zusammensetzung des Oenanthols, in 100 Theilen nämlich:

		Oenanthol.
C	73,8	73,7
H	10,2	12,2

Das zwischen 190—200° Uebergehende enthält mehr Kohlenstoff (74,3 p. C. und 11,1 p. C. H).

V. C. Banfi untersuchte die *Zersetzung des Santonins durch Kali.*

Santonin färbt sich in schmelzendem Kalihydrat roth, es entwickelt ein brennbares Gas (wahrscheinlich H) und das Schmelzprodukt lässt bei Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure eine harzartige Substanz (anscheinend unzersetztes Santonin) fallen. Destillirt man die saure Lösung, so erhält man ein saures Destillat, dessen Natronsalz nicht krystallisirt und in der Wärme salpetersaures Silberoxy

bräunt. Die noch silberhaltige Lösung giebt beim Verdampfen weisse Warzen von propionsaurem Silberoxyd.

Es scheint sich bei obiger Zersetzung auch Essigsäure zu bilden, sie war jedoch nicht in reinem Zustande darzustellen.

Die Muthmaassung, dass Santonin durch Kali in Angelicasäure und diese weiter in Essigsäure und Propionsäure zerfalle, wurde durch den Versuch nicht bestätigt.

VI.

Beiträge zu den voluminometrischen Bestimmungsmethoden.

1. *Bestimmung des Kupfers nach* E. de Haen (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 237). Bekanntlich zersetzt sich die Auflösung eines Kupferoxydsalzes durch Jodkalium in Kupferjodür und Jod, welches letztere in überschüssigem Jodkalium gelöst bleibt. Wenn man daher das ausgeschiedene Jod nach Bunsen's Methode (s. dies. Journ. LVIII, 249) ermittelt und für je 1 Aequiv. Jod 2 Aequiv. Kupfer anrechnet, so erhält man den Betrag des letztern genau und schnell.

Die Ausführung dieser Methode ist am zweckmässigsten folgende: Man verwandelt das Kupfer in schwefelsaures Salz, welches allenfalls eine mässige Menge freier Schwefelsäure enthalten darf; verdünnt die Lösung so, dass 100 C. C. etwa 1—2 Grm. Cu enthalten, und bringt von derselben 10 C. C. zu der vorschriftsmässigen Jodkaliumlösung (1 KJ in 10 Wasser), die man zu 10—20 C. C. in ein geräumiges Becherglas gegossen hat. Hierauf fügt man sogleich zu dem Gemisch schweflige Säure und verfährt weiter nach Bunsen's Methode. Es versteht sich von selbst, dass andere Substanzen, die Jodkalium zersetzen, wie Eisenoxyd, Salpetersäure u. s. w. frei nicht gleichzeitig vorhanden sein dürfen. Es entsteht ferner ein

Fehler in der Bestimmung, wenn man die mit Jodkalium vermischte Lösung lange Zeit stehen lässt, ehe der Zusatz von schwefliger Säure erfolgt. Endlich darf man die Lösungen in nicht zu verdünntem Zustande anwenden.

Die Schärfe der Bestimmung des Kupfers ist so gross, dass Fresenius meint, man könne mit Hülfe gewogener Quantitäten reinen Kupfers oder Lösungen von Kupfervitriol mit bekanntem Kupfergehalt eben so gut die Titrirung der normalen Jodlösung bewerkstelligen, als eine nach Bunsens Vorschrift (s. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 281) mittelst sauren chromsauren Kalis.

Die Proben welche de Haen theils mit reinem Kupfervitriol, theils mit Kupferdraht und Messingdraht zur Prüfung jener Methode ausführte, wiesen aus, dass, wenn die oben angegebenen Vorsichtsmassregeln beobachtet wurden, die erhaltenen Resultate mit den berechneten sehr gut übereinstimmten, wenn aber die Flüssigkeit später (z. B. erst nach $^1/_2$ Stunde) mit der schwefligen Säure versetzt wurde oder wenn sie freie Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure enthielt, sich jedesmal ein Ueberschuss von Kupfer ergab.

---

2. *Bestimmung des Ferridcyans* nach E. Lenssen (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 240). In einer frühern Mittheilung (s. dies. Journ. LXIII, 127) hat de Haen eine Methode zur titrirenden Bestimmung der Ferro- und Ferridcyan-Verbindungen veröffentlicht, welche Lenssen verbessert, indem er ein Verfahren anwendet, welches die Ferridcyanverbindungen direct ohne vorherige Rückführung in Ferrocyanverbindungen ermitteln lässt.

Dieses Verfahren besteht darin, dass man das durch Ferridcyanverbindungen aus Jodkalium ausgeschiedene Jod voluminometrisch bestimmt und beruht auf der Eigenschaft concentrirter Ferridcyanlösungen durch starke Salzsäure unter Freiwerdung von Wasserstoff-Eisencyanid zerlegt zu werden, welches letztere wieder die Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod zersetzt: $3HCy + FeCy_3$ und

HJ = J u. 2.(2HCy + FeCy). Es entspricht demnach 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Ferridcyanwasserstoff oder Kalium.

Die Ausführung dieser Methode ist einfach folgende: von der zu untersuchenden Ferridcyanlösung, welche in 100 C. C. etwa 2—4 Grm. trocknen Salzes enthält, werden 10 C. C. zu eben so viel oder mehr der normalen Jodkaliumlösung (1 : 10) und zu dem Gemisch beider so viel reine concentrirte Salzsäure gesetzt, bis sich die Flüssigkeit nicht mehr dunkel färbt, dann verdünnt man sogleich mit Wasser, setzt die schweflige Säure zu und verfährt dann wie bekannt nach Bunsen's Methode.

Bleibt die Flüssigkeit nach Zusatz der schwefligen Säure gelblich, so ist noch nicht alle Ferridcyanverbindung zersetzt und es hat entweder an Jodkalium oder an Salzsäure oder an beiden gemangelt.

VII.

Untersuchungen über die Stärke.

Von

A. Béchamp.

(Compt. rend. XXXIX, 653).

Ich habe schon früher*) angekündigt, dass es mir gelungen sei, die Stärke aus dem Xyloidin (*nitramidine*) zu regeneriren.

Den Beweis fand ich darin, dass das gebildete Produkt von Jod blau gefärbt wird. Blondlot hat später die Richtigkeit dieser meiner Behauptung in Zweifel gezogen, und es galt nun zu beweisen, dass die Eigenschaft von Jod blau gefärbt zu werden, die Stärke vollständig characterisirt.

Bei meinen Untersuchungen über das Xyloidin, die ich bald veröffentlichen werde, habe ich die Einwirkung

*) Dies. Journ. LX, 186.

der Salpetersäure, der Schwefelsäure, der krystallisirten Essigsäure, des Zinkchlorürs und der kaustischen Alkalien auf das Stärkemehl untersucht.

Bekanntlich geht das Stärkemehl, bevor es sich in Dextrin verwandelt in eine andre Modification über, welche man durch Jod färbbares Dextrin nennt. Gegenwärtig will ich versuchen nachzuweisen, dass die Unlöslichkeit des Stärkemehls nicht von der Organisation desselben abhängt, sondern dass in der That eine Modification dieser Substanz existirt, welche in kaltem Wasser löslich ist und ein Zwischenglied zwischen der unlöslichen Stärke und dem reinen Dextrin bildet.

Wenn man Stärkemehl mit sehr concentrirter Salpetersäure (einem Gemisch aus gleichen Theilen $NO_5, 4HO$ und NO_5, HO) behandelt, so verwandelt es sich anfangs in einen dicken Kleister, der sich endlich in überschüssiger Säure auflöst*). Setzt man darauf eine hinreichende Menge starken Alkohol zu, so scheidet sich alle Stärke als eine kleisterartige Masse aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol ein weisses Pulver bildet, das sich gegen Lakmus völlig neutral verhält.

Diese Substanz löst sich schon etwas in kaltem Wasser, aber neun Zehntel sind darin unlöslich.

Wenn man dagegen das klebrige Gemisch von Stärkemehl und Säure 48 bis 60 Stunden sich selbst überlässt oder bis zum Erscheinen röthlicher Dämpfe erhitzt, so wird es vollständig flüssig und die Stärke kann von starkem Alkohol noch völlig abgeschieden werden. Das zur Entfernung der anhängenden Säure mit Alkohol gewaschene Produkt ist nur in kaltem Wasser völlig löslich.

In jedem Falle wird sowohl die gelöste als die unlösliche Substanz von Jod rein blau gefärbt.

Wird ein dickes Gemisch von Stärkemehl mit concentrirter Schwefelsäure SO_3, HO nach einem Contact von ungefähr vier Minuten mit Alkohol behandelt, so verhält es sich ganz wie ein Gemisch von Stärkemehl und Salpeter-

*) Die erhaltene Flüssigkeit ist vollkommen löslich in kaltem Wasser, es hat sich also kein Xyloidin gebildet.

säure, das heisst, die Stärke wird aus demselben vollständig abgeschieden und ist theilweise in kaltem Wasser löslich geworden.

Lässt man dagegen das Gemisch von Stärkemehl und Schwefelsäure eine halbe Stunde stehen, so ist die Stärke, welche durch Alkohol ausgeschieden wird, in kaltem Wasser vollständig löslich.

Wird krystallisirte Essigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre mit Stärke bei 100° erhitzt, so geht die letztere binnen 3 bis 5 Stunden in die lösliche Modification über, ohne dass die Stärkekörner ihre Form ändern oder sich lösen; dieselben sind nur zersprungen aber nicht aufgeblättert. Die Stärke ist dabei in heissem Wasser löslich.

Gewöhnliche Essigsäure wirkt lebhafter auf die Stärke ein und kann sie unter denselben Umständen in Dextrin verwandeln.

Eine concentrirte Lösung von geschmolzenem, also säurefreiem Chlorzink, verwandelt die Stärke in der Kälte in Kleister. Dieser wird nach einigen Stunden flüssig, wenn man ihn bei 100° erhitzt. Das Gemisch kann bis 140° erhitzt werden, ohne dass sich eine Spur Dextrin bildet; aber die Stärke, welche man aus dieser Lösung mittelst Alkohol abscheidet, kann je nach der Dauer der Reaction völlig löslich in kaltem Wasser werden.

Wird endlich Stärkemehl mit einer sehr concentrirten Kali- oder Natronlauge erhitzt, so kann es allen Stickstoff als Ammoniak verlieren. Ich habe mich von dieser Ammoniakentwickelung nicht nur durch Reagenspapier überzeugt, sondern habe auch Platinsalmiak erhalten.

Sättigt man in diesem Falle das kaustische Alkali mit Essigsäure und fügt Alkohol zu, so scheidet sich alles Stärkemehl ab. Eine kleine Menge ist löslich geworden, der grösste Theil ist aber in der unlöslichen Modification geblieben, und ist nicht nur in kaltem, sondern auch in kochendem Wasser löslich.

Niemals bildet sich unter Einwirkung einer concentrirten kaustischen Kali- oder Natronlauge Dextrin.

Das desorganisirte unlösliche Stärkemehl bildet mit heissem Wasser keinen Kleister mehr, aber unter dem Einflusse der Säuren kann es löslich und dann in Dextrin verwandelt werden.

Meine Versuche haben mir deutlich gezeigt, dass von dem unlöslichen Stärkemehl zu dem vollständig löslichen ein unmerklicher Uebergang stattfindet, sie bestätigen die Behauptung Payen's, dass das Stärkekorn in allen seinen Theilen unlöslich ist, obgleich es aus Schichten von verschiedenem Alter besteht, von denen die jüngsten am leichtesten verändert werden.

Folgende Eigenschaften unterscheiden das lösliche Stärkemehl vollständig von dem Dextrin:

1. Es wird durch Jodtinctur blau gefärbt.
2. Gerbsäure bringt in den Lösungen desselben, wie in den scheinbaren Lösungen der gewöhnlichen Stärke einen Niederschlag hervor.
3. Es trübt Kalkwasser und verursacht in Barytwasser einen reichlichen Niederschlag; Kohlensäure scheidet es unverändert aus der Barytverbindung ab.
4. Sein Rotationsvermögen ist viel stärker, aber in demselben Sinne als das des Dextrin.

Die Lösung des löslichen Stärkemehls durchdringt ziemlich leicht die Poren animalischer Membrane.

Endlich wäre noch zu beweisen, dass sich die Lösung des löslichen Stärkemehls von der scheinbaren Lösung der gewöhnlichen Stärke unterscheidet. Dies ergiebt sich aus Folgendem: Kocht man den Kleister in Wasser und filtrirt, so enthält die filtrirte Lösung nicht über 0,338 p. C. Stärkemehl. Diese Lösung trübt sich, wenn man sie im Wasserbad concentrirt, das Stärkemehl scheidet sich aus, und die filtrirte Flüssigkeit enthält nicht mehr aufgelöst als vor dem Eindampfen. Dagegen kann eine Lösung von löslichem Stärkemehl bis zur Syrupsconsistenz eingedampft werden, ohne sich zu trüben.

Die Eigenschaft des Stärkemehls durch Jod blau gefärbt zu werden, ist unabhängig von der geringen Menge stickstoffhaltiger Substanz, welche es enthält, da das Stärkemehl, welches *unter dem* Einflusse von kaustischem Kali

Ammoniak entwickelt hat, noch immer von Jod blau gefärbt wird.

Ich habe mich überdies überzeugt, dass das Stärkemehl auch noch bei Gegenwart von Speichel und anderen animalischen Secretionen, seine Eigenschaft durch Jod blau gefärbt zu werden behält, und dass das Ausbleiben der Färbung, welches beobachtet worden ist, von der Anwesenheit einer geringen Menge eines Alkalis oder irgend einer animalischen Substanz herrührt, welche die Färbung maskirt.

VIII.

Ueber zwei neue Derivate der Pikrinsäure.

Von

F. Pisani.

(Compt. rend. XXXIX, p. 852.)

Bekanntlich derivirt nach Gerhardt's Theorie die Pikrinsäure von einem Molekül Wasser, in welche mein Atom Wasserstoff durch die Gruppe *Trinitrophenyl* $C_6H_2(NO_2)_3$ ersetzt ist.

Pikrinsäure $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(NO_2)_3\\H\end{matrix}\right\}O$

Pikrinsaure Salze $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(NO_2)_3\\R\end{matrix}\right\}O$

Zufolge dieser Ansicht musste ein vom Typus Chlorwasserstoffsäure und ein vom Typus Ammoniak derivirender Körper existiren, in welchem dieselbe organische Gruppe an der Stelle eines Atoms Wasserstoff getreten ist:

Chlorür des Pikryls (oder Trinitrophenyls) $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(NO_2)_3\\Cl\end{matrix}\right\}$

Azotür des Pikryls (oder Trinitrophenyls) und des Wasserstoffs $N\left\{\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\H\\H\end{matrix}\right\}$

Es ist mir gelungen, beide Verbindungen darzu*stellen.*

Lässt man Phosphorchlorid auf Pikrinsäure reagiren, so entweicht Chlorwasserstoffsäure und man erhält Phosphoroxychlorür und Pikrylchlorür.

$$C_6H_2\begin{Bmatrix}(NO_2)_3\\H\end{Bmatrix}O + PCl_5 = PCl_3O + \begin{Bmatrix}H\\Cl\end{Bmatrix} + C_6H_2\begin{Bmatrix}(NO_2)_3\\Cl\end{Bmatrix}$$

Um dieses Chlorür darzustellen, bringt man gleiche Aequivalente Pikrinsäure und Phosphorchlorid in eine Retorte und erwärmt gelinde. Die Reaction ist sehr lebhaft. Wenn die Salzsäureentwicklung aufgehört hat und etwas Phosphoroxychlorür destillirt ist, nimmt man die Retorte vom Feuer. Wollte man fortfahren zu erhitzen, so würde sich das Chlorür zersetzen, und ein Harz im Rückstand bleiben; man würde es also durch Destillation von dem Phosphoroxychlorür, mit welchem es gemischt ist, nicht trennen können.

Das Pikrylchlorür ist fest und von gelber Farbe, besitzt einen angenehmen Geruch und löst sich in Alkohol und Aether.

Wasser zersetzt es in Chlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure, mit Ammoniak giebt es Pikramid.

Das Azotür des Pikryls und Wasserstoffs (oder Pikramid) erhält man nach der Methode von Gerhardt und Chiozza, indem man das rohe, mit Phosphoroxychlorür vermischte Pikrylchorür in einem Mörser kalt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak zusammenreibt. Man behandelt darauf die Masse mit kochendem Wasser und filtrirt.

Das Amid, welches in Wasser unlöslich ist, bleibt auf dem Filter zurück. Man wäscht es mit kochendem Wasser und lässt es dann aus alkoholischer Lösung krystallisiren.

Das Pikramid krystallirt in Blättern, welche im durchfallenden Lichte dunkelgelb erscheinen und im reflektirten violetten Schein zeigen.

Im gepulverten Zustande ist es schön hellgelb; es ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, schwerlöslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Alkohol; in Aether löst es sich nur sehr wenig. Von Kalilauge wird es beim Erwärmen zersetzt, indem Ammoniak entweicht und pikrin-

saures Kali gebildet wird. In der Hitze zersetzt es sich ohne Detonation, dabei entwickeln sich salpetrigsaure Dämpfe und es bleibt ein kohliger Rückstand.

IX.

Einige Amyläthersäuren.

E. Breunlin (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 314) hat eine Untersuchung über die Amyloxydverbindungen einiger mehrbasischer organischer Säuren, nämlich der Wein-, Citronen- und Aepfelsäure, gemacht, deren Resultat folgendes ist:

Amylweinsäure entsteht, wenn 150 Th. krystallisirte fein zerriebene Weinsäure mit 88 Th. rectificirtem Fuselöl mehre Tage bei 130° digerirt werden. Es löst sich allmählig die Weinsäure auf und bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die beim langsamen Erkalten zu warzenförmigen schmierigen Krystallen erstarrt, kaum nach Fuselöl riecht, sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und sehr schwer in wenig Wasser löst und äusserst bitter schmeckt. In viel Wasser gebracht scheidet sich die Säure in ölartigen Tropfen aus.

Amylweinsaurer Baryt scheidet sich aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser in weissen Flocken aus, die bei 100° zu einer harzartigen Masse schmelzen und 26,43 p. C. Baryt enthalten, entsprechend der Formel $(C_{10}H_{11}O + \dot{B}a)C_8H_4O_{10}$.

Aus der bei Absättigung der Amylweinsäure durch kohlensauren Baryt entstehenden wässerigen Lösung krystallisirt ein Salz $(C_{10}H_{11}O + \dot{B}a)C_8H_4O_{10} + 2\dot{H}$ in perlmutterglänzenden Blättern, die getrocknet fettglänzend und matt werden und bei 100° sich zersetzen.

Amylweinsaures Kali, $(C_{10}H_{11}O + \dot{K})C_8H_4O_{10} + 2\dot{H}$, erhält man durch Zersetzen des Barytsalzes mittelst kohlensauren

Kalis. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Amylweinsaures Natron wird wie das Kalisalz erhalten, es scheidet sich aus der concentrirten Lösung in warzenförmigen Krystallen, $(C_{10}H_{11}O + \dot{N}a)C_8H_4O_{10}$, aus, die leicht löslich in Wasser sind und bei 100° sich zersetzen.

Amylweinsaurer Kalk bildet eine krümliche, in Wasser leicht lösliche Salzmasse, die sich bei 100° nicht zersetzt.

Amylweinsaures Silberoxyd bildet diamantglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, $(C_{10}H_{11}O + \dot{A}g)C_8H_4O_{10}$, welche durch doppelte Zersetzung des amylweinsauren Kalis mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten werden; Amylweinsäure löst Silberoxyd nicht auf, zersetzt sich vielmehr beim Erwärmen damit.

Amylweinsaures Bleioxyd, durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz und essigsaurem Bleioxyd dargestellt, ist ein voluminöser weisser Niederschlag, der aus einem basischen Salz (mit 52 p. C. Bleioxyd) besteht.

Die übrigen amylweinsauren Salze sind in Wasser löslich und bei 100° in Lösung beständig, zersetzen sich aber beim Trocknen bei 100°.

Amylcitronensäure bildet sich wie die Amylweinsäure, krystallisirt aber leichter, löst sich in Alkohol, Aether und Wasser in jedem Verhältniss, schmilzt in gelinder Wärme und zersetzt sich bei starkem Erhitzen.

Das *Kalksalz*, durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten, scheidet sich aus heisser Lösung in blättrigen Krystallen aus, die schon über Schwefelsäure im Vacuo ihr Wasser verlieren, noch leichter bei 100° und dann aus $(C_{10}H_{11}O + \dot{C}a + \dot{H})C_{12}H_5O_{11}$ bestehen.

Das *Kalisalz*, aus dem vorigen durch kohlensaures Kali dargestellt, ist aus wässeriger Lösung nicht krystallisirt zu erhalten, ausser wenn dieselbe mit Alkohol versetzt wird. Das Salz scheidet sich dann in diamantglänzenden Nadelnbüscheln aus, die getrocknet aus $(C_{10}H_{11}O + \dot{K} + \dot{H})C_{12}H_5O_{11}$ bestehen.

Das *Natronsalz*, wie das Kalisalz dargestellt, bildet atlasglänzende Nadeln, die getrocknet aus $(C_{10}H_{11}O + \dot{N}a + \dot{H})C_{12}N_5O_{11}$ bestehen.

Das *Ammoniaksalz*, wie die vorigen beiden erhalten, setzt sich in langen prismatischen Krystallen ab, die sehr leicht in Wasser löslich sind, unlöslich aber in absolutem Alkohol. Sie bestehen aus $(C_{10}H_{11}O + 2.\dot{N}H_4)C_{12}H_5O_{11}$.

Das *Bleisalz* bildet einen voluminösen weissen Niederschlag und scheint ein basisches zu sein.

Die übrigen amylcitronensauren Salze sind in Wasser leicht löslich.

Digerirt man 2 Atome Fuselöl mit 1 At. Citronensäure, so erhält man bei Absättigung der Flüssigkeit mit Kalk nur das oben erwähnte Kalksalz.

Aethylamylcitronensäure, $(C_{10}H_{11}O + C_4H_5O + \dot{H})C_{12}H_5O_{11}$, erhält man als farblosen bittern Syrup, wenn ein Gemenge von Amylcitronensäure und absolutem Alkohol mit Salzsäuregas behandelt, dann mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen und endlich in Aether gelöst und letzterer verdampft wird.

Amyläpfelsäure entsteht wie die vorigen Aethersäuren und ist ihnen auch in ihren Eigenschaften ähnlich.

Das *Kalksalz* gesteht wie der amylcitronensaure Kalk beim Erkalten der Lösung zu einer weissen blättrigen Krystallmasse, welche im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, ihr Krystallwasser verliert, bei 100° schmilzt und aus $(C_{10}H_{11}O + \dot{C}a)C_8H_4O_8 + \dot{H}$ besteht.

Das *Barytsalz*, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten, krystallisirt nicht, fällt aber durch Alkohol als weisser voluminöser Niederschlag, der bei 100° schmilzt.

Das *Ammoniaksalz*, durch Zersetzung des Kalksalzes mittelst kohlensaurem Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in diamantglänzenden Nadeln, $(C_{10}H_{11}O + \dot{N}H_4)C_8H_4O_8$.

Das Kali- und Natronsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden, das Bleisalz ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 100°.

X.

Notizen.

1) *Das Fett der Myristica Otoba.*

In Neu-Granada ist ein Fett unter dem Namen Otoba bekannt, welches ohne Zweifel durch Auspressen der Früchte von Myristica Otoba gewonnen wird. Diese schmecken wie gewöhnliche Muskatnüsse und sind nach Bonpland eben so anwendbar.

Das daraus gewonnene Fett, schon seit ganz alten Zeiten bekannt, ist nach E. Uricoechea (Ann. der Chem. und Pharm. XCI, 369) nicht ganz farblos, butterartig, riecht frisch nach Muskatnüssen, schmilzt bei 38° C. und verbreitet dabei einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch.

Durch Alkohol liess sich ein dem Myristicin identisches Fett mit 46° C. Schmelzpunkt ausziehen. Die Verseifung mit Natronlauge lieferte Glycerin und die alkoholische Seifenlösung, nach Heintz einer fractionirten Fällung mit essigsaurer Magnesia unterworfen, fette Säuren, die nach dem Umkrystallisiren bei 53° schmelzen, wie die Myristinsäure. Damit übereinstimmende Zahlen gab auch die Elementaranalyse, nämlich in 100 Th.:

		Berechnet.
C	73,10	73,68
H	12,34	12,28
O	14,16	14,04

Aus der Lösung, die durch essigsaure Magnesia nicht weiter fällbar war, erhielt man durch essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag, aus welchem eine ölförmige Säure sich abscheiden liess.

Wenn man die aus der Magnesia-Seife ausgeschiedene Myristicinsäure in Alkohol löst, so bleibt eine schwer lös-

liche Substanz zurück, die durch Umkrystallisiren aus Aether leicht rein erhalten werden kann und farblose, glasglänzende grosse Prismen bildet, die bei 133° schmelzen und dann eine krystallinisch, nach stärkerem Erhitzen aber amorph erstarrte Masse liefern. Auf Platinblech erhitzt verbreitet die Verbindung aromatisch riechende Dämpfe, aber sie verflüchtigt sich nicht unzersetzt, sondern verbrennt mit russender Flamme. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

C	73,19	72,86
H	6,35	6,46
O	20,46	20,68

Daraus liesse sich die Formel $C_{24}H_{13}O_5$ berechnen, welche verlangt

C	73,09
H	6,59
O	20,30

aber es ist fraglich, ob dieses die wahre Zusammensetzung ist, da keine weiteren Versuche über das Atomgewicht angestellt werden konnten.

Für diese Verbindung schlägt der Verf. den Namen *Otobit* vor.

---

2) *Ueber den präparirten Catechu.*

Von Dr. J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissensch. Bd. XII.)

Unter dem Namen präparirter Catechu für Färber und Drucker, wird um ziemlich hohen Preis eine Gattung Catechu verkauft, welche vor dem gewöhnlichen Handelsartikel grosse Vorzüge bezüglich der Ausgiebigkeit und der lebhaften, satt braunen Farbentöne darbieten soll, welche man damit erhält. Der präparirte Catechu ist selbst im Bruche dunkler und feuriger braun gefärbt als der gewöhnliche, er enthält keine fremden Pflanzenbestandtheile, und schon das Aussehen zeigt, dass derselbe einer Erhitzung wenigstens bis zum Weichwerden ausgesetzt war. Beim Einäschern erhielt ich nur 1,5 p. C. Asche, welche Thonerde, Kali und Chromoxyd als Basen enthielt. Der

Gehalt an letztgenannter Substanz, so wie das Aussehen und der verhältnissmässig geringe Aschengehalt des präparirten Catechus, da jener des gewöhnlichen zwischen 7 bis 12 p. C. beträgt, gaben mir den Fingerzeig zur Darstellung eines, dem zum Muster vorliegenden präparirten Catechu, ganz gleichen Produktes.

Der käufliche Catechu wird zu diesem Behufe im Wasserbade geschmolzen und in diesem Zustande etwa eine Stunde erhalten. Sand, Erden etc. setzen sich während dieser Zeit grösstentheils zu Boden, und der gereinigte Catechu, noch Pflanzenbestandtheile enthaltend, kann darüber abgenommen werden. Man presst ihn hierauf zur Entfernung der Pflanzenreste im geschmolzenen Zustande durch ein nicht zu dichtes Seihetuch. Der so von den meisten Unreinigkeiten befreite Catechu wird nun wieder in den Kessel des mittlerweile gereinigten Wasserbades gebracht und bei nahe der Kochhitze des Wassers in selbem 0,75 p. C. sehr fein gepulvertes, zweifach chromsaures Kali eingerührt. Das Chromsalz muss 0,5 Stunden Stunden mit dem Catechu unter beständigem gleichförmigen Rühren bei ungefähr 100° erhitzt werden; dann lässt man die geschmolzene Masse abkühlen und bildet daraus noch im warmen Zustande beliebig geformte Stücke.

Färbeversuche mit auf beschriebene Weise behandeltem Catechu lieferten in Hinsicht der Sattheit und dem Feuer der Farbe dasselbe Resultat, wie das vom vorgelegten Muster erhaltene. Da die Asche des käuflichen präparirten Catechu namhafte Mengen Thonerde enthielt, so versuchte ich nebst dem zweifach chromsauren Kali auch etwas gepulverten Kalialaun beizumengen, allein die mit dem so präparirten Catechu vorgenommenen Färbeversuche lieferten alle Farben matter und weniger satt, als man sie bei Anwendung von blos mit zweifach-chromsaurem Kali präparirten Catechu erhielt.

---

3) *Ein neuer phosphorigsaurer Aether.*

Wenn nach Railton (*Chem. Gaz.* 1854. No. 285, p. 334) zu absolutem Alkohol und Phosphorchlorür, PCl_3, tropfen-

weis in einem Apparat, in welchem das Destillat wieder zurückfliesst, gebracht und nach der ersten heftigen Einwirkung der Inhalt destillirt wird, so erhält man aus dem Destillat zwischen 140 und 196° C. bei der Rectification ein zwischen 188—191° C. siedendes Produkt, welches $(C_4H_5O)_3\dddot{P}$ ist. Im Rückstand bleiben phosphorige Säure und andere Verbindungen, die bei weiterem Erhitzen entzündlichen Phosphorwasserstoff entwickeln.

Leichter und reichlicher erhält man den phosphorigsauren Aether, wenn in reinem Aether die Verbindung $C_4H_5O\dot{N}a$ gelöst und dazu die hinreichende Menge PCl_3 gesetzt wird. Man bedient sich dazu eines zu einer feinen Spitze ausgezogenen Trichters, damit die Einwirkung des PCl_3 nur in ganz kleinen Mengen vor sich gehen kann; sonst würde sich die Masse entzünden. Die Retorte wird anfangs abgekühlt, dann Behufs der Abdestillirung des Aethers in einem Wasserbade, zuletzt im Oelbade, bis 240° C. erwärmt. Das in trockner Vorlage aufgefangene Destillat rectificirt man im Wasserstoffgasstrom und sammelt das bei 188° Uebergehende für sich. Die Zersetzung ist folgende $3.(\dot{N}aC_4H_5O)$ und $PCl_3 = 3NaCl$ und $(C_4H_5O)_3\dddot{P}$.

Der phosphorigsaure Aether hat 2 Siedepunkte: in Luft = 191° C., in Wasserstoffgas = 188° C. Specif. Gew. = 1,075. Er hat einen höchst angreifenden Geruch, brennt mit bläulich weisser Flamme, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether und wird an der Luft allmählich zersetzt. Kocht man ihn mit concentrirtem Barytwasser, so zerlegt er sich in Alkohol und je nach der Menge des anwesenden Baryts in äthersaure Barytsalze oder phosphorigsauren Baryt. War auf 1 Atom des Aethers 1 Atom $\dot{B}a\dot{H}$ vorhanden, so bildet sich ein krystallisirbares Salz $(\dot{B}a + 2.C_4H_5O)\dddot{P} + 4\dot{H}$. Mit 2 At. Baryt auf 1 Atom des Aethers erhält man ein unkrystallisirbares neutrales Salz

$$(Ba_2C_4H_5O)\dddot{P},$$

welches trocken eine weisse zerfliessliche Masse darstellt. Bei Ueberschuss von Baryt fällt die Verbindung $\dot{B}a_2\dot{H}\dddot{P}$ nieder.

Die Bestimmung des Phosphors in der Analyse des Aethers wurde in einer verschliessbaren Flasche mittelst Oxydation durch concentrirte Salpetersäure bewerkstelligt, die Phosphorsäure durch Magnesiasalz und Ammoniak gefällt. Die Zahlenresultate sind für **100** Th.

	Gefunden.		Berechnet.
C	42,89	42,91	43,11
H	9,03	8,87	8,98
P	19,20	18,92	19,16
O	—	—	28,75

Das spec. Gewicht des Gases vom phosphorigsauren Aether ergab sich zu 5,8 und 5,877. Berechnet man dasselbe nach 4 Vol. Dampf, so ergiebt sich die Zahl 5,763.

---

4) *Unterscheidung von echt und unecht schwarzgefärbtem Tuche.*

Von Dr. J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. kais. Akademie d. W. Bd. XII.)

Um echt schwarzgefärbtes Tuch von dem unecht gefärbten zu unterscheiden, wird häufig noch das zu prüfende Tuch drei bis vier Minuten mit Wasser gekocht, dem ungefähr 2 p. C. Alaun und eben so viel raffinirter Weinstein zugesetzt sind. Echtfarbiges Tuch soll nach dieser Operation die Farbe gar nicht geändert haben, während unecht gefärbte Waare eine Nüancirung ins Gelbrothe oder Kirschrothe annimmt. Diese Prüfung ist eines Theils für Ungeübtere unsicher, da beim längeren Kochen selbst echte schwarze Farben ins Dunkelbraunrothe hinüber ziehen, anderen Theils ist sie zu unbestimmt, da dabei auf keine Unterscheidung des Indigo- und Berlinerblau-Schwarz von dem Chromschwarz Rücksicht genommen wird, das in neuester Zeit den echten schwarzen Farben beigezählt, sich im Sonnenlichte wenig hält, wenn es auch der Einwirkung der Alkalien und Säuren im hohen Grade widersteht.

Besser genügt den gestellten Anforderungen nachstehende Prüfungsweise. Ein kleines Stückchen des zu prüfenden Tuches *koeht* man mit einer kalt gesättigten

Lösung von Oxalsäure etwa eine Minute lang, wonach es mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Hat die ursprüngliche Farbe durch diesen Vorgang gar nicht gelitten, so war das Tuch im strengsten Sinne echtfarbig, das heisst mittelst Indigo oder Berlinerblau schwarz gefärbt. Ist die Farbe fast ganz abgezogen, so hatte man jedenfalls unecht gefärbtes Tuch; bei Umwandlung der Farbe ins Gelb- oder Rothbraune kann das Tuch entweder mit Chromschwarz oder unecht gefärbt sein. In diesem Falle bedarf man noch einer Gegenprobe. Ein zweites Stückchen vom ursprünglichen Tuche wird zu diesem Endzwecke zwei Minuten lang mit Wasser gekocht, das bei 8 p. C. Chlorkalk enthält, dann ausgewaschen und getrocknet. Bleibt bei diesem zweiten Versuche die Farbe des Tuchmusters ungeändert, oder wird sie nur ins dunkelste Kastanienbraun übergeführt, so kann man das geprüfte Tuch ebenfalls als echtfarbig im weiteren Sinne des Wortes, das heisst mit Chromschwarz gefärbt, betrachten. Jedenfalls hat dem zweiten Versuche der erstgenannte vorauszugehen und die Prüfung mittelst Chlorkalk unterbleibt gänzlich, wenn durch die Oxalsäure allein keine wesentliche Farbenänderung hervorgebracht wird.

---

5) *Verbindungen der Eisenblausäure mit Aethyl.*

Wenn nach H. L. Buff (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, pag. 253) eine weingeistige Lösung von Eisencyanürwasserstoff mit Salzsäuregas behandelt wird, so schieden sich beim Erkalten der sich erhitzenden Flüssigkeit farblose Krystalle ab, die sich an der Luft leicht bläuten und über Kalk getrocknet aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C	37,303	38,230
H	7,262	7,419
O		16,991
N		14,867
Fe	9,693	9,911
Cl	12,651	12,566

bestanden und mit der Formel $(2.C_4H_5Cy + FeCy) + C_4H_5Cl + 6\dot{H}$ übereinstimmten. Längere Zeit über Kalk getrocknet verliert die Verbindung 6 At. Wasser. Durch Ammoniak zersetzt sie sich in das Doppelsalz von Ammoniumeisencyanür und Salmiak $(2.NH_4Cy + FeCy) + NH_4Cl$.

Eine alkoholische Lösung der Verbindung scheidet bei Zusatz von Aether weisse perlmutterglänzende Krystalle aus, die zwischen Papier und über Kalkerde getrocknet in **100** Theilen

C	40,709
H	6,334
Fe	13,118

enthielten und demnach aus $(2.C_4H_5Cy + FeCy) + 6\dot{H}$ bestanden, welche Verbindung folgende procentige Zusammensetzung verlangt:

		Atome.
C	38,530	14
H	7,339	16
O	22,018	6
N	19,266	3
Fe	12,844	1

Auch diese Krystalle verlieren beim längeren Stehen über Kalk ihr Wasser und zersetzen sich leicht unter Bildung von Eisencyanür.

---

6) *Anwesenheit des Pyridins unter den Basen des bituminösen Schieferöls von Dorsetshire. Fractionirte Krystallisation von Platinsalzen.*

Bei seinen frühern Versuchen (ds. Journ. LXII, 467) hatte Grev. Williams schon bemerkt, dass von den Basen des Schieferöls manche weit unter ihrem angeblichen Siedepunkt sich verflüchtigen, wenn sie im Gemenge mit andern sind. Zu ihrer Trennung, wenn man nur über geringe Mengen zu verfügen hat, reicht fractionirte Destillation nicht aus und der Verf. hat daher eine andere Methode versucht (Phil. Magaz. Vol. VIII, No. 51, p. 209), welche gute Resultate lieferte und für analoge Fälle em-

pfehlenswerth erscheint. Er löste nämlich ungefähr $^3/_4$ Drachmen der flüchtigen Basen in Salzsäure, setzte dazu eine wässrige Lösung von Platinchlorid so verdünnt, dass sich noch Nichts ausschied, und überliess freiwilliger Verdunstung. Nach einigen Tagen schieden sich zuerst Krystalle anscheinend zweierlei Art aus, sie enthielten aber dieselbe Menge Platin (31,48 und 31,70 p. C.), entsprechend dem Lutidindoppelsalz. Bei weiterem Verdunsten über Schwefelsäure erhielt er dicke Prismen desselben Salzes, später zwei Mal Krystalle, die 32,22 und 32,69 p. C. Platin enthielten, also dem Picolinsalze entsprachen und endlich tief orangerothe Nadeln mit 34,71 p. C. Platin, also das Pyridindoppelsalz.

Alle diese Platinsalze wurden vor der Analyse mit Aetherweingeist gewaschen und unter 100° getrocknet.

Es ist unerklärlich, wie eine Flüssigkeit, die viel Picolin (mit dem Siedepunkt von 133° C.), etwas weniger Lutidin (Siedepunkt 150° C.) und ein wenig Pyridin (Siedepunkt 115° C.) enthält (ausserdem aber keine andern Basen) unter 99° C. überdestilliren kann, wenn man nicht annehmen will, dass der Siedepunkt jener Basen überhaupt niedriger liegt. Und in der That besteht der Entdecker jener Substanzen, welcher ihren Siedepunkt bestimmte, nicht mehr auf der Genauigkeit seiner ersten Angaben. Nimmt man ausserdem an, dass vielleicht neben dem Lutidin noch eine andere damit isomere Basis vorhanden sei, so lässt sich die Abweichung erklären. So fand auch der Verf. bei den Platinsalzen des Aethylamins zwei äusserlich sehr verschiedene von gleicher Zusammensetzung.

---

7) *Neues Vorkommen der spiroyligen Säure.*

Abweichend von dem bisher bekannten Vorkommen der spirigen Säure in gewissen Pflanzenfamilien, in denen ihre Entstehung von dem Salicin sich ableiten lässt, hat W. Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 374) jene Säure in *Crepis foetida*, einer Synantheree, gefunden und zwar in

so reichlicher Menge, dass beim Zerquetschen des Stengels oder der Wurzel schon deutlich der Geruch wahrzunehmen ist und dass aus dem Destillat der Pflanze sich Oeltropfen ausscheiden.

Die violette Färbung durch Eisenchlorid, die gelbe mit Ammoniak und Kali charakterisirten das Oel als die erwähnte Säure.

Ob auch in der *Crepis* ursprünglich Salicin vorhanden ist, konnte für den Augenblick der Verf. nicht ermitteln, da die Pflanze schon abgeblüht hatte.

---

8) *Ein neues Harnstoffsalz.*

Auf Veranlassung Wöhler's untersuchte O. Beckmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 367), ob durch unterchlorigsaure Salze aller Stickstoff aus Harnstoff als Gas erhalten werden könne. Bei dieser Gelegenheit erhielt der Verf. eine Verbindung von Salmiakharnstoff und Chlorwasserstoff, deren Formel am einfachsten durch $2NH_4ClUr + UrHCl$ oder $2.(NH_4Cl + Ur) + UrHCl$ ausgedrückt wird.

Man erhält diese Verbindung am besten, wenn Harnstoff in Natronlauge gelöst und in diese Lösung so lange Chlor geleitet wird, bis sich kein Stickgas mehr entwickelt. Durch Zusatz von Ammoniak zerstört man das überschüssige unterchlorigsaure Salz und aus der zur Trockne verdunsteten Salzmasse zieht man die neue Verbindung durch Aetherweingeist aus. Sie krystallisirt in grossen Blättern, schmilzt beim Erhitzen unter Bildung eines Anflugs von Salmiak und Harnstoff, entwickelt mit Kali Ammoniak und ist sehr leicht löslich.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

		Berechnet nach obiger Formel.
Kohlenstoff	10,46	11,12
Wasserstoff	7,18	6,49
Ammonium	11,14	11,12
Chlor	32,89	32,92

9) *Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure.*

Mit dem Nachweis der Nichtexistenz der Margarinsäure, welchen Heintz in seinen frühern Untersuchungen geführt hat, wurde die bekannte Annahme, dass Stearinsäure durch Salpetersäure in Margarinsäure übergehe, sehr zweifelhaft, da diese Behauptung obendrein blos auf den von Redtenbacher ermittelten Schmelzpunkt des Umwandlungsprodukts (50—60°) beruht. Heintz (Poggend. Ann. XCIII, 443) behandelt daher reine Stearinsäure sowohl mit nicht ganz concentrirter als auch mit concentrirter Salpetersäure und erhielt nach $1^1/_2$stündigem Kochen eine auf der Säure erstarrende Masse, deren Schmelzpunkt bei 59,8° C. lag. Diese Säure war nicht nadelig-krystallinisch, wie die angebliche Margarinsäure, sondern mehr weich und roch nach flüchtigen fetten Säuren, namentlich nach Buttersäure. Einmal umkrystallisirt schied sie sich aus Alkohol in grossen Blättern aus, welche bei 68,7° schmolzen, also nahezu reine Stearinsäure waren. Aus der alkoholischen Mutterlauge liess sich durch heisses Wasser eine Säure von 40° Schmelzpunkt ausscheiden, welche stark nach flüchtigen Fettsäuren roch und beim Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls fast reine Stearinsäure (von 68,5° Schmelzpunkt) lieferte.

Ob durch Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, durch welche Redtenbacher seine angebliche Margarinsäure gewann, aus Stearinsäure ein anderes Produkt als vermittelst Salpetersäure entstehe, hat der Verf. nicht untersucht; es ist aber schwerlich zu vermuthen, dass dabei sich Margarinsäure bilde.

10) *Ueber Nitroglycerin.*

Nach A. W. Williamson (*Chem. Gaz.* 1854. No. 285. pag. 340) bildet sich *Nitroglycerin*, wenn in ein Gemisch gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure Glycerin getropft wird. Es ist schwerer als Wasser, darin ein wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht

löslich, wird selbst unter der Luftpumpe beim Trocknen zersetzt und besteht nach den relativen Mengen von $\ddot{C}$ und N, welche bei der Verbrennung entstanden, zu urtheilen, aus $C_6 \overset{H_5}{(NO_4)_3} O_6$. Durch siedende concentrirte Kalilösung wird es in Glycerin und salpetersaures Kali zerlegt.

---

11) *Wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd.*

In dem zur Concentration der englischen Schwefelsäure dienenden Platinkessel hatte sich zufällig ein röthlich-weisses krystallinisches Pulver abgesetzt, welches nach Entfernung anhängender Schwefelsäure sich leicht in Wasser löste. Dasselbe enthielt nur Schwefelsäure und Eisenoxyd und war augenscheinlich dadurch entstanden, dass einer der Eisenstäbe, welche über der Bleipfanne als Tragbalken dienen, von seiner Bleibekleidung entblösst und durch Schwefelsäure angegriffen war. Peter Hart versuchte daher jenes Eisenoxydsalz künstlich darzustellen, indem er gepulvertes schwefelsaures Eisenoxydul in siedende concentrirte Schwefelsäure eintrug (*Chem. Gaz.* **1854**, No. **286**, pag. **350**). Beim Erkalten schieden sich sehr kleine krystallinische Schuppen aus, die mit Wasser gewaschen und getrocknet gelb aussahen und in **100** Th. aus:

$\dot{H}$	0,88
$\ddot{\ddot{F}}e$	39,02
$\ddot{\ddot{S}}$	60,10

Diese Zahlen entsprechen mit Vernachlässigung des Wassers der Formel $\ddot{\ddot{F}}e\ddot{\ddot{S}}_3$. Ueber dieses Salz findet sich in Brande's Handb. d. Chemie eine Notiz. Es wird als ein weisses wasserfreies Pulver erwähnt, welches gelegentlich in käuflicher Schwefelsäure vorkommt und irrthümlich für schwefelsaures Bleioxyd gehalten wird. (Das Salz ist auch sonst schon mehrfach beobachtet worden. D. R.)

12) *Ueber Bleisesquioxyd.*

Um die Frage zu entscheiden, ob es wirklich eine bestimmte Oxydationsstufe des Bleies von der Formel $\ddot{\dot{P}}b$ gebe, hat S. Hausmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI. p. 235) eine Lösung von Bleioxyd in Natronlauge durch unterchlorigsaures Natron gefällt und den ausgewaschenen Niederschlag untersucht. Es wurde stets die Bleioxydlösung im Ueberschuss angewandt und der Niederschlag sah nie braun aus. Bei 140—150° enthielt das gelbrothe Pulver immer noch 1,22 p. C. Wasser und zog an der Luft Kohlensäure an. Es wurde bei 140° getrocknet, im Luftstom geglüht und gab in 100 Theilen:

$\dot{P}b$	95,95
$\dot{H}$	1,22
O	2,83

Mit Vernachlässigung des Wassers leitet sich aus diesen Zahlen die Formel $\ddot{\dot{P}}b$, mit Berücksichtigung des Wassers die Formel $3\ddot{\dot{P}}b + \dot{H}$ ab. Daraus schliesst der Verf., dass die von Winkelblech angenommene Oxydationsstufe, das Bleisesquioxyd, wirklich existire. Es sprechen jedoch seine eigenen Angaben gegen diese Annahme. Abgesehen davon, dass das fragliche Sesquioxyd nicht immer von gleicher Farbennüance zu erhalten ist und Kohlensäure aus der Luft leicht anzieht, zerlegt es sich mit Salzsäure sogleich in Chlorblei, PbCl, und Chlor, was man bei einer bestimmten Oxydationsstufe nicht so leicht erwartet. Aber selbst dieses als Eigenschaft der Superoxyde zugegeben, so lässt es sich eben so gut aus der Formel $\dot{P}b\ddot{P}b$ erklären. Im Uebrigen hat der Verf. keine ne' ı den schon bekannten Eigenschaften weiter aufzuweisen, die seine Verbindung als besondere Oxydationsstufe charakterisirte. Wir würden sogar, letzteres zugestanden, beim Blei auf den eigenthümlichen, sonst unerhörten Fall stossen, dass dieses Metall 2 gut charakterisirte Superoxyde, $\ddot{\dot{P}}b$ und $\ddot{P}b$, hätte. Endlich spricht auch das Verhalten der Mennige, gegen fixe Alkalien, gegen Essigsäure und ihre bekannten

Zerlegungen in $\dot{P}b$ und $\ddot{P}b$, so wie ihre schwankende Zusammensetzung gegen die Annahme des $\bar{P}b$ als Sesquioxyd. Den einzig überzeugenden Beweis für die Annahme des $\bar{P}b$ als besondere Oxydationsstufe, nämlich die Darstellung von Verbindungen, in denen das ungetheilte $\ddot{P}b$ die Rolle der Basis oder Säure spielt, hat der Verf. nicht geliefert.

---

13) *Arsenige Säure und Jodkalium.*

Die von Emmet zuerst dargestellte Verbindung, welche aus mit Essigsäure versetztem arsenigsauren Kali bei Zusatz von Jodkalium sich ausscheidet und aus $KJ + 3\ddot{A}s$ bestehen soll, hat Ed. Harms (Ann. d. Chem. und Pharm. XCI, 371) noch einmal untersucht und dabei gefunden, dass jene Verbindung auch noch Wasser enthält, welches erst bei 150° entweicht.

Ferner hat der Verf. zwei andere Verbindungen des Jodkaliums mit arsenigsaurem Kali dargestellt. Die eine davon bildet sich, wenn arsenigsaures Kali, ohne vorher durch Essigsäure neutralisirt zu sein, mit Jodkalium versetzt wird. Der entstandene Niederschlag, in wenig kochendem Wasser gelöst, mit 3 — 4-fachem Volumen heissem Weingeist versetzt und mit einem Strom Kohlensäuregas behandelt, liefert eine syrupsdicke Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdampfen feine Krystalle, $KJ + 3(\dot{K}\dot{H})\ddot{A}s$, ausscheiden. Dieselben verlieren ihr Wasser erst jenseits 330°, sind in Wasser und Weingeist leicht löslich und zersetzen sich beim Glühen unter Hinterlassung von Jodkalium und arsensaurem Kali, während mit dem Wasser Arsen entweicht. Die Analyse ergab:

		Berechnet.	
KJ	26,06	25,98	26,32
$\ddot{A}s$	46,91	46,87	47,01
$\dot{K}$	21,35	21,15	22,39
$\dot{H}$	5,43	4,67	4,28

Die heiss gesättigte Lösung dieses Doppelsalzes, mit einem Strom Kohlensäuregas behandelt, gab ein weisses pulverförmiges Salz von alkalischer Reaction, schwer in Wasser löslich und von der Zusammensetzung $KJ + \dot{K}, \dot{H}, \ddot{A}s_3$.

Dasselbe gab beim Glühen Wasser, Arsenik und viel arsenige Säure, Joddampf nur bei Zutritt der Luft, was auch beim vorigen Salz der Fall ist.

Wie durch Kohlensäure wird auch durch alle anderen Säuren die Verbindung $KJ + 3(\dot{K}\dot{H})\ddot{A}s$ zerlegt. Beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure scheidet sich rothes Arsenjodür ab, nicht so durch verdünnte Säure.

---

14) *Bestimmung der Thonerde und der Oxyde des Eisens neben einander.*

Um die ungenaue Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd durch Kalilauge zu vermeiden, hat Weeren (Pogg. Ann. XCIII, 456) die indirecte Bestimmungsmethode vorgeschlagen, welche darauf beruht, dass die Flüssigkeit, die beide Oxyde gelöst enthält, in zwei Theile getheilt wird, aus deren einem durch Ammoniak beide Oxyde gefällt und gewogen werden, während in dem andern Theil das Eisenoxyd entweder durch die Titrirung mittelst übermangansauren Kalis (Margueritte's Probe) oder durch Kochen mit Kupfer (Fuchs'sche Probe) ermittelt wird. Enthält die Substanz neben Thonerde und Eisenoxyd auch Eisenoxydul, so theilt man die Lösung in drei Theile und ermittelt in einem Thonerde und Eisenoxyd, im zweiten nach Margueritte's Verfahren das Eisenoxydul, im dritten nach Fuchs das Eisenoxyd. Bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen Eisen kann die Auflösung nicht getheilt werden und man bestimmt daher mittelst Fuchs' Probe das Eisen und fällt, nachdem aus der Flüssigkeit das Kupfer entfernt und das Eisen mittelst Salpetersäure oder chlorsauren Kalis wieder höher oxydirt ist, Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak.

Der Verf. hat die Methode Fuchs's durch eine Reihe von Versuchen einer Prüfung unterworfen, in welcher sich ergeben hat, dass man, um sicher und schnell zum Ziel zu gelangen, nie zu wenig Kupferblech anwenden darf. Die Menge des letztern ist genügend, wenn sie das 20- bis 25-fache von der des Eisens beträgt; nach kaum halbstündigem Kochen ist die Reduction gewöhnlich beendet.

Wenn in einer zu prüfenden Substanz neben Eisenoxyd und Thonerde auch Alkalien, alkalische Erden und etwas Mangan vorhanden sind, so muss man Eisenoxyd und Thonerde erst durch Ammoniak fällen und dann deren indirecte Bestimmung in salzsaurer Lösung gesondert vornehmen.

---

15) *Seltene schwedische Mineralien.*

Obwohl der Elfdahls-District in Wermland, der hauptsächlich aus röthlichem und granitartigem Gneiss besteht, wenig Merkwürdiges darbietet, so findet sich doch in ihm der Horrsjöberg, welcher nach J. Igelström (*Oefversigt of Akadem. Förhandl.* 1854. No. 3, p. 66) nicht ohne geognostisches und mineralogisches Interesse ist.

Der Berg liegt ungefähr $1^1/_4$ Meile westlich vom Klarelf und $^1/_2$ Meile nördlich vom See Brevisten, erstreckt sich von S. S. O. nach N. N. W. und besteht ungefähr zur Hälfte aus Hypersthenfels und zur Hälfte aus himmelblauem Quarzfels, der am nördlichen und südlichen Ende in weissen, hie und da blauen Glimmerschiefer übergeht.

Im Hypersthenfels treten grössere Massen und Gänge einer Bergart auf, die aus grüner Hornblende, einer weissen Feldspathart, schwarzem Glimmer und braunrothem Granat besteht. Der Quarzfels ist mehr oder weniger dickschiefrig, bisweilen ganz und gar massig und bildet mehre kleine von einander getrennte Hügel, in scharfer Begrenzung von Hypersthenfelsmassen umgeben, namentlich östlich und westlich von den himmelblauen Hügeln. Die blaue Farbe rührt von eingemengtem blättrigen Kyanit her, welcher gleichzeitig mit weissem Glimmer die schiefrige Structur

[illegible] Oft scheidet sich, besonders da wo Rutil in [illegible] Drusen vorkommt, der *Kyanit* rein aus und be[illegible] alsdann in 100 Th. aus:

$\bar{Si}$	40.02
$\bar{Al}$	58.46
$\bar{Fe}$	2.04

[illegible] dem spec. Gew. 3.48.

Rutil findet sich im Horrsjöberg sehr verbreitet, theils [illegible] eingesprengt, theils in erbsengrossen Körnern, theils in Drusen von einigen Zoll Durchmesser. Er ist braun[illegible], giebt ein gelbes Pulver und enthält ausser Titansäure nur etwas Eisen und Mangan.

Eben so verbreitet und oft mit Rutil innig gemengt findet sich ein dem Indigolith (blauem Turmalin?) ähnliches [illegible] Mineral, auf welchem in den Drusen als [illegible] die Körner des Rutils aufsitzen. Dasselbe kommt [illegible] einigen der himmelblauen Quarzklippen so reichlich theils in Körnern, theils in Drusen und Adern vor, dass [illegible] Klippen schön indigoblau marmorirt erscheinen. Am schönsten blau erscheint eine Varietät des Minerals, die sich auf reinem weissen Quarz in zolldicken und 2 Zoll langen sechsseitigen Prismen ausgeschieden hat, sie ist aber schon in der Umwandlung zu einer weissen Masse begriffen. Als wesentlichen Bestandtheil enthält das Mineral Phosphorsäure. (Sollte es vielleicht eine Pseudomorphose von Vivianit nach Quarz sein? D. Red.)

Häufig findet sich ferner im Quarzfels des Horrsjöbergs [illegible], meistens in kleinen Körnern, selten in Drusen. Es glich an Farbe dem Magneteisenstein, wurde aber von [illegible] Magneten kaum angezogen. Die Analyse ergab in 100 Theilen

$\bar{Fe}$	84,24
$\bar{Ti}$	15,76

In einem 1 Fuss breiten Gang, der den weissen hie und da himmelblauen, in Bänke geschichteten Quarzfels [illegible], finden sich neben Kyanit, Quarz, silberweissem [illegible] auch nebst ein wenig Eisenglanz und dem indig-

blauen Mineral *Pyrophyllit* noch ausserdem blassrothe halbdurchscheinende Krystalle eines anscheinend *neuen Minerals*, welches $\dot{H}$, $\ddot{S}$, $\ddot{\ddot{P}}$, $\ddot{Al}$ und $\dot{R}$ enthält, und später quantitativ analysirt werden wird.

Selten findet man in dem Quarzfels Schwefelkies (doch giebt sich seine Anwesenheit durch dessen rothbraune Zersetzungsprodukte auf dem Quarz zu erkennen) und Almandin; letzteren dann aber in grossen Rhombendodekaëdern.

Beim Näsberg, östlich von Halgån, erstreckt sich ein langer Hügel von dunkelgrünem glimmerreichen Gneiss, der schmutzig weissgrüne Körner von Olivin und Adern von Kupferkies, Schwefelkies, Flussspath, Kalkspath, Quarz und Tungspath (Schwerstein, wolframsaurer Kalk) enthält.

---

16) *Chlorquecksilber-Cyanquecksilber.*

Wenn man die Lösung, aus welcher durch Einleiten von Chlorgas in Cyanquecksilber Chlorcyangas im Dunkeln dargestellt ist, so lange erhitzt, als noch Chlorcyan sich entwickelt, dann sie eindampft und die erhaltenen Krystalle wiederholt umkrystallisirt, so erhält man nach Weeren (Pogg. Ann. XCIII, 461) quadratische Prismen, die luftbeständig, leicht in Wasser löslich sind und aus $HgCl + HgCy$ bestehen.

Bei der Analyse dieser Verbindung machte der Verf. die Erfahrung, dass die Angabe Poggiale's (*Compt. rend.* XXIII, p. 762), wonach aus der wässrigen, mit Salpetersäure versetzten Lösung der Verbindung durch Silberlösung nur Chlorsilber gefällt werde, unrichtig sei und dass auch die Trennungsmethode des Cyans vom Chlor, welche Rose (Handb. d. analyt. Chemie. Bd. II, 827) empfiehlt, ungenaue Resultate giebt. Der Verf. ermittelte daher den Quecksilbergehalt durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber und den Cyangehalt durch Ver-

brennung mit Kupferoxyd und Bestimmung der Kohlensäure und erhielt in 100 Theilen:

				Berechnet nach HgCl+HgCy.
Hg	76,47	77,17	—	76,48
Cy	—	—	9,65	9,98
Cl	—	—	—	13,54

17) *Die sogenannte Robiniasäure ist Asparagin.*

Hlasiwetz (Sitzungsber. d. Wiener Akademie) hat gefunden, dass die von Reinsch (Jahrb. f. prakt. Pharm. XI, 423) als eigenthümlich beschriebene Säure, welche sich an Ammoniak gebunden in der Wurzel der gemeinen Acacie (*Robinia pseudoacacia*) finden sollte, Asparagin ist.

Das Asparagin scheint in der Familie der Leguminosen sehr gewöhnlich vorzukommen, da man es bereits in Erbsen, Bohnen, Wicken, Süssholz u. s. w. gefunden hat. Hlasiwetz empfiehlt die Wurzel der Robinia als ein vorzüglich geeignetes Material für die Gewinnung des Asparagins. Durch blosses Abkochen, Eindampfen und höchstens zweimaliges Umkrystallisiren erhält man das Asparagin rein. Etwa 30 Pfund frische Wurzeln lieferten dem Verf. über 5 Lcth reine Substanz.

Literatur.

Die chemisch-technischen Mittheilungen der Jahre 1852—1854, ihrem wesentlichen Inhalte nach alphabetisch zusammengestellt von Dr. L. Elsner, Arkanist der Königl. Porzellan-Manufactur zu Berlin. Berlin. Verlag von Julius Springer. 8. 208 S.

XI.

Ueber Schwefelcyanplatinverbindungen.

Von

G. B. Buckton.

(Quaterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII, 1. p. 22.)

Setzt man Platinchlorid zu einer kalten Lösung von Schwefecyankalium, so scheidet sich zunächst das gewöhnliche Doppelsalz Platinchloridkalium aus, giesst man aber Platinchlorid in eine starke Lösung von Schwefelcyankalium, die vorher bis 70—80° C. erwärmt ist, so entsteht kein Niederschlag, sondern die Flüssigkeit wird unter Temperaturerhöhung dunkel wie Portwein und setzt nach und nach eine Menge glänzender rother oder goldfarbiger, in heissem Wasser sehr leicht löslicher Tafeln ab. Dabei wird aber viel Schwefelcyankalium durch die freie Salzsäure zersetzt und auch die neue Verbindung zerlegt sich dadurch in einen braunen flockigen Körper, wenn die Temperatur über einen gewissen Grad steigt. Daher ist es vortheihafter, in einer mässigen Quantität Wasser 5 Th. wasserleeres reines Schwefelcyankalium zu lösen und dazu 4 Th. trocknes Kaliumplatinchlorid allmählich hinzuzufügen, indem man die Einwirkung durch Wärme unter dem Siedepunkt der Lösung unterstützt. Die heiss filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten das neue Salz in schönen regelmässigen, oft sehr grossen sechsseitigen Tafeln ab. Um das beigemengte Chlorkalium zu entfernen, löst man die Krystalle in kochendem Alkohol und filtrirt in einem Wasserbadtrichter.

Das Salz braucht 12 Th. Wasser von 60° C. zu seiner Lösung, aber in siedendem ist es leichter und noch leichter in heissem Alkohol löslich. Die dunkel carmin-rothen Krystalle gehören zum 3- und 1axigen System und scheiden sich aus alkoholischer Lösung in doppelt sechsseitigen Pyramiden mit abgestumpften Spitzen, aus der wässrigen Lösung in sechsseitigen Tafeln aus. Unter Zutritt der

Luft bei gelinder Hitze geglüht zersetzt sich das Salz mit blauer Flamme und eigenthümlichem Geruche, bei der Rothgluth in Schwefelcyankalium, Platin und gasförmige Produkte. Alle noch zu beschreibenden löslichen Salze haben einen äusserst ekelhaften Geschmack und so intensive Farbe, dass ein Tropfen der gesättigten Lösung 4 Quart Wasser deutlich gelb färbt.

Eine reine Lösung färbt Eisenchlorid nicht blutroth, das Gemisch wird aber beim Erwärmen fast schwarz und undurchsichtig von der Bildung schwerer glänzender Körner. Kali zersetzt das rothe Salz in eine rothe gallertartige Masse ohne Ammoniakentwickelung; letztere tritt aber ein beim Glühen mit Natron-Kalk. Durch Salzsäure wird das Salz in Schwefelcyanwasserstoff, Kaliumschwefelcyanid und Zweifach-Schwefelplatin zerlegt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das trockne Salz beständig, kann aber keine starke Hitze vertragen ohne sich zu zersetzen.

Bei der Analyse wurde das Kali als Platindoppelsalz bestimmt, nachdem die Säure mittelst salpetersauren Silberoxyds ausgefällt war, das Platin als solches durch Glühen des durch Schwefelammonium gefällten PtS_2, der Kohlenstoff auf die gewöhnliche Weise im Verbrennungsapparate mit den üblichen Vorsichtsmaassregeln wegen Entwicklung von $\ddot{\dddot{N}}$ und $\ddot{S}$, der Schwefel endlich durch Oxydation mit $\dot{K}\ddot{\dddot{C}}l$ und HCl. Die Resultate der Analyse waren in 100 Th.

				Mittel.	Berechnet nach Atome.
K	12,73	—	—	12,73	1 = 12,52
Pt	31,64	31,49	31,77	31,63	1 = 31,73
C	11,64	11,78	—	11,72	6 = 11,53
N	13,54	13,56	13,66	13,58	3 = 13,46
S	30,70	30,96	—	30,83	6 = 30,76

Diese Verbindung nennt der Verf. *Platin-Dreifach-Schwefelcyanid-Kalium* (*Platino-tersulphocyanide of potassium*) und schreibt ihre Formel $KPtC_6N_3S_6$ oder $KPt\ddot{C}y_3$. Nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise ist sie ein Doppelsalz aus $K\ddot{C}y + Pt\ddot{C}y_2$.

Von der Richtigkeit der Analyse überzeugte sich der Verf. durch eine Controle in der Bestimmung des Schwefelcyans als $Ag\ddot{C}y$, indem er das Salz durch Schwefelammonium und das Filtrat vom PtS_2, mit Essigsäure und ein Paar Tropfen Salpetersäure angesäuert, mit $\dot{A}g\ddot{N}$ fällte. Er erhielt 55,90 p. C. $Ag\ddot{C}y$, die Rechnung verlangt 55,76 p. C.

Die Bildung der Verbindung geschieht daher so: $KCl + PtCl_2$ und $3K\ddot{C}y = K\ddot{C}y + Pt\ddot{C}y_2$ und $3KCl$.

Quecksilberschwefelcyanür-Platinschwefelcyanid scheidet sich sofort als dicker Niederschlag aus, wenn zu der Lösung des vorigen Salzes salpetersaures Quecksilberoxydul gesetzt wird; die dunkle Orangefarbe desselben wird beim Sieden der Flüssigkeit himmelschlüsselgelb. Ueber Schwefelsäure getrocknet verträgt er eine ziemlich hohe Temperatur und schwillt bei 140—150° plötzlich zu einer metallischen baumartig verästelten Masse auf, die wie Theeblätter aussieht und sich bis 250° nicht weiter verändert. Unter der Rothgluth erscheinen Quecksilberdämpfe und Cyangas und im offenen Gefäss fängt die Masse Feuer wie Zunder, Platin hinterlassend.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

					Berechnet.
Pl	20,87	21,19	21,08		20,95
C	—	—	—	7,68	7,61

übereinstimmend mit der Formel $Hg_2Pt\ddot{C}y_3 = Hg\ddot{C}y + Pt\ddot{C}y_2$.

Bei der trocknen Desillation liefert dies Salz viel Schwefelkohlenstoff und freien Stickstoff.

Eisenschwefelcyanür-Platinschwefelcyanid fällt als schwarzer krystallinischer, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag, wenn das erste Platinsalz mit ein wenig saurer Lösung von Eisenvitriol versetzt wird. Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung als glänzende sechsseitige Figuren mit abgerundeten Ecken. Sie wird durch verdünnte Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure nicht angegriffen, aber durch concentrirte Salpetersäure. Kalte Kalilösung scheidet aus ihr Eisenoxyd aus und die gelbe Lösung enthält Platin und Schwefelcyan.

Das Platin wurde in der mit Königswasser behan
ten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und aus
Filtrat davon das Eisenoxyd durch Ammoniak. Die A
lyse lieferte:

				Berechnet. Atome.	
Fe	9,35	9,51	8,99	1	9,30
Pt	33,29	33,16		1	32,90
C	11,85	11,60		6	11,96
N	13,50	13,96		3	13,95
S	32,08			6	41,89

Formel $FePt\ddot{C}y_3 = Fe\ddot{C}y + Pt\ddot{C}y_2$.

Eine ähnliche Substanz fällt nieder, wenn die
Platinverbindung mit Eisenoxydsalzen gekocht wird,
der Vf. hat sie nicht näher untersucht.

Silber-Platinschwefelcyanid, auf analoge Weise wie
vorigen Verbindungen dargestellt, ist ein dicker schw
orangerother Niederschlag, welcher in Wasser beim
hitzen sich zusammenballt zu einer zähen, beim Erk
hart werdenden Masse. Frisch gefällt ist es in ka
Ammoniak löslich, bei höherer Temperatur zersetzt es
Durch Kali wird es in Platinoxyd und Silberoxyd, die
als schwarzes Pulver ausscheiden, zerlegt. Das tro
Salz schwillt beim Erhitzen sehr auf, verbrennt als
mit blauer Flamme und hinterlässt vor dem Löthroh
Kügelchen von Platinsilber. Salpetersäure zersetzt es
tig unter Bildung von Schwefelsäure und Ausschei
eines gelben Körpers.

Die Analyse des Salzes ergab:

		Berechnet.
Pt, Ag	54,32	54,33
C	9,10	9,44

Die Formel ist $AgPt\ddot{C}y_3 = Ag\ddot{C}y + Pt\ddot{C}y_2$.

Dies Salz bildet mit Schwefelcyankalium eine Ve
dung $AgPt\ddot{C}y_3 + K\ddot{C}y$, welche durch Wasser in unlösli
$Ag\ddot{C}y$ und lösliches $KPt\ddot{C}y_3$ zerlegt wird.

Das *Blei-Platinschwefelcyanid* scheidet sich in prächt

goldglänzenden sechsseitigen Tafeln aus, die in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich sind. Umkrystallisiren darf man sie nicht, weil sie sonst in $\dot{P}b\ddot{\dot{S}}$ und $H\ddot{C}y$ sich zersetzen. Die einzige Reinigung bleibt das Waschen derselben mit Wasser und dies liefert sie nicht so rein, dass die Analyse gut übereinstimmende Resultate gegeben hätte. Doch scheinen sie den bisher genannten Verbindungen analog zusammengesetzt zu sein.

Fällt man Kalium-Platinschwefelcyanid mit essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen glänzend rothen, in Wasser und Alkohol unlöslichen, in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure löslichen Niederschlag, der 42,36 p. C. Blei enthält und demnach aus $PbPt\ddot{C}y_3 + \dot{P}b$ besteht.

Platinschwefelcyanid-Wasserstoff entsteht, wenn das erste neutrale Blei-Platinschwefelcyanid durch Schwefelsäure in warmer concentrirter Lösung gefällt wird. Das schön rothe Filtrat enthält die neue Verbindung, die sich wie eine Säure verhält, Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien austreibt, Zink unter Wasserstoffentwicklung auflöst und einen sehr sauren Geschmack hat. Beim Eindampfen im Wasserbad zersetzt sie sich unter Abscheidung eines braunen Körpers, bei vorsichtiger Destillation liefert sie eine Säure in beträchtlicher Menge, begleitet vom Geruch der Blausäure und mit Silbersalzen einen Niederschlag von $AgCy$ und $Ag\ddot{C}y$ gebend. Dampft man die Platinschwefelcyanwasserstoffsäure unter der Luftpumpe schnell ab, so erhält man eine verworrene halb krystallinische Masse.

Barium-Platinschwefelcyanid krystallisirt in langen abgeplatteten Prismen oder breiten Blättern, welche in heissem Alkohol sich lösen aber nicht sehr beständig sind.

Ammonium-Platinschwefelcyanid bildet sich, wenn $3^1/_2$ Th. der Kaliumverbindung mit 1 Th. schwefelsaurem Ammoniak in mässig concentrirter Lösung einige Minuten gekocht werden. Man löst die neue Verbindung in Alkohol und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. Sie scheidet sich in schönen carmoisinrothen hexagonalen Tafeln aus,

dem Kalisalz sehr ähnlich, bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Die Krystalle bestehen aus $NH_4Pt\ddot{C}y_2$; die Analyse lieferte:

		Berechnet. Atome.	
Pt	34,17	1	34,02
C	12,14	6	12,37
H	1,56	4	1,38
N		4	19,24
S		6	32,99

Die *Natriumverbindung* krystallisirt leicht in granatrothen Tafeln, ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und wird am besten durch Fällung des Bleisalzes mit $\dot{N}a\ddot{S}$ erhalten.

Die *Kupferverbindung*, kalt dargestellt, ist ein ziegelrothes Pulver, welches beim Kochen der Lösung schnell schwarz wird; mit Ammoniak giebt es eine grüne Lösung, aus der das Kupfersalz dunkelbraun, bei Zusatz von Salzsäure wieder niederfällt.

Kalium-Platinschwefelcyanür. Schwefelcyankalium löst Platinchlorür unter starker Wärmeentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit, welche bei langsamem Verdampfen Krystalle giebt, die man indess am besten durch Vermischen gleicher Theile von Kaliumplatinchlorür und Schwefelcyankalium erhält. Die Krystalle sind äusserst löslich und man reinigt sie am besten durch freiwilliges Verdampfen ihrer alkoholischen Lösung und darnach durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Sie sind sternförmig vereinigte spitz zulaufende 6seitige Prismen von schön rother Farbe, bei 15,5° C. in $2^1/_2$ Th. Wasser, bei höherer Temperatur in weniger löslich, diliquesciren nicht und verändern sich bei 100° nicht merkbar. Ueber Schwefelsäure getrocknet hatten sie folgende Zusammensetzung:

		Berechnet nach der Formel $KPt\ddot{C}y_2$.	
Pt	38,78	1	38,98
K	15,27	1	15,38
C	9,34	4	9,44
N	10,66	2	11,02
S	25,44	4	25,18

Der Vf. nennt die Verbindung Platinzweifachschwefelcyanid-Kalium. Sie kann augenscheinlich als $K\ddot{C}y + Pt\ddot{C}y$ d. h. Kalium-Platinschwefelcyanür betrachtet werden.

Die Lösung des reinen Salzes ist orangeroth, sie fällt reichlich Silbersalze blassgelb und Kupfersalze purpurschwarz, salpetersaures Quecksilberoxydul aber färbt sie nur roth und in salpetersaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul verursacht sie keine Niederschläge, dagegen in basisch essigsaurem Bleioxyd einen gelben, in Essigsäure leicht löslichen.

Das *Silber-Platinschwefelcyanür* sieht wie Schwefelcyansilber aus, ist unter Zersetzung theilweis in Ammoniak, auch in Schwefelcyankalium löslich; in letzterer Lösung scheint sich das Salz, wie das oben erwähnte Silbersalz, bei Verdünnung mit Wasser zu zerlegen. Die Analyse lieferte:

							Berechnet nach Atome.	
Ag, Pt	63,98						1, 1	64,08
C	—	6,89	6,98				4	7,45
N	—	—	—	8,53			2	8,66
S	—	—	—	—	19,38	19,41	4	19,81

Formel $AgPt\ddot{C}y_2 = Ag\ddot{C}y + Pt\ddot{C}y$.

Im Gemenge mit $\dot{K}\ddot{C}l$ explodirt sowohl diese, als auch die oben angeführte Silberverbindung beim leisesten Reiben aufs heftigste.

Platinschwefelcyanür-Wasserstoff erhält man am zweckmässigsten durch Zerlegung des Barytsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure. Die wässrige Lösung zersetzt sich leicht beim Abdampfen, selbst im luftleeren Raum, indem sich auf Kosten des Wassers Schwefelsäure bildet und ein

rother oder gelber Niederschlag, reich an Platin und Schwefelcyanwasserstoff, sich ausscheidet. Diese Neigung zur Oxydation wurde schon oben bei dem Blei-Platinschwefelcyanid angedeutet und sie ist auch die Ursache, warum die mässig erwärmten Lösungen von Kalium-Platinschwefelcyanid in kohlensauren Alkalien Aufbrausen veranlassen. Die Zersetzung ist wohl so zu erklären:

$6.(KPt\ddot{C}y_3)$ und $8\dot{K}\ddot{C} = 6.(KPt\ddot{C}y_2), 2\dot{K}\ddot{\ddot{S}}, 5K\ddot{C}y$, KCy und $8\ddot{C}$, und die des Bleisalzes so:

$6.(PbPt\ddot{C}y_3)$ und $8\dot{H} = 6(PbPt\ddot{C}y_2), 2.\dot{H}\ddot{\ddot{S}}, 5.H\ddot{C}y$ und HCy.

Die *Einwirkung des Ammoniak auf die Schwefelcyanplatinverbindungen* ist sehr bemerkenswerth und unterscheidet sich wesentlich von der der andern Alkalien und Basen im Allgemeinen.

Setzt man zu einer kalt gesättigten Lösung von Kalium-Platinschwefelcyanid kohlensaures Ammoniak, so wird sie blassgelb, nach kurzer Zeit beginnt Aufbrausen und nach 2—3 Stunden hat sich eine beträchtliche Menge gelber Nadeln abgesetzt. Ammoniak bewirkt dasselbe, aber man muss es hinlänglich verdünnt anwenden, sonst wird das Produkt von einer unlöslichen gelben Substanz verunreinigt und fällt viel geringer in Menge aus.

Die Krystalle werden mit kaltem Wasser, worin sie nur wenig löslich sind, gewaschen, allenfalls aus warmem Alkohol umkrystallisirt und stellen dann rhombische Prismen dar. Beim trocknen Erhitzen in einem Glasröhrchen zerlegen sie sich in Ammoniak, Cyanwasserstoff und unter Luftzutritt in schweflige Säure und Platin; keine Spur Schwefelkohlenstoff bildet sich dabei.

Die Analyse lieferte für die Zusammensetzung folgendes Ergebniss:

		Berechnet.
Pt	56,74	56,89
C	6,69	6,89
H	1,81	1,74
N	15,89	16,09
S	18,55	18,39

Diese Zahlen stimmen, wie die beigesetzte Berechnung zeigt, mit der Formel $PtC_2H_2N_2S_2$ überein.

Das Filtrat von dieser Verbindung bewies bei der Absättigung mit Salzsäure, dass $\dot{K}\ddot{S}$, $K\ddot{C}y$, $NH_4\ddot{C}y$ und NH_4Cy anwesend waren, also dieselbe Zersetzung wie oben stattgefunden hatte: $6.(KPt\ddot{C}y_3)$ und $8N\dot{H}_4 = 6.(PtC_2H_3N_2S_2)$, $2\dot{K}\ddot{S}$, $4K\ddot{C}y$, $2NH_4\ddot{C}y$, $5H\ddot{C}y$ und HCy.

Dieselbe Substanz bildet sich nicht leichter, wenn statt des Sulphocyanids das Sulphocyanür angewendet wird und dann enthält das Filtrat kein schwefelsaures Salz, denn $KPt\ddot{C}y_2$ und $N\dot{H}_4 = PtC_2H_3N_2S_2$, $K\ddot{C}y$ und $\dot{H}$.

Wie man sich die Elemente $PtC_2H_3N_2S_2$ rationell vereinigt zu denken habe, suchte der Verf. durch einen Versuch zu entscheiden. Er ging von der Vorstellung aus, dass ein Theil des Stickstoffs mit Wasserstoff zu Ammoniak und der andere Theil mit Kohlenstoff und Schwefel zu Schwefelcyan vereinigt sei, und dass das Platin das vierte Atom Wasserstoff im Schwefelcyanammonium ersetzt und dann würde die fragliche Verbindung das Schwefelcyansalz von Platosammonium (d. h. Reiset's erster Platinbase) sein.

$$N\left\{\begin{matrix}Pt\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}CyS_2.$$

Um dies zu entscheiden, wurde 1 Th. geschmolzenes Schwefelcyankalium in Wasser gelöst und mit 1,6 Th. Platosammonchlorid versetzt, nahe bis zum Sieden erhitzt. Bei Zusatz des gleichen Volums heissen Alkohols gab das Filtrat beim Erkalten strohgelbe Nadeln, die alle Eigenschaften der obigen Verbindung hatten und 56,69 p. C. Platin enthielten, also nahezu dieselbe Menge, welche die Rechnung verlangt, sie sind also nach der Formel $PtH_3N\ddot{C}y$ zusammengesetzt. (Man kann natürlich auch die Formel so schreiben $Pt\ddot{C}y + NH_3$, wenn man von der Ansicht ausgeht, dass Reiset's Base $PtCl + NH_3$ ist. Die Red.)

Das Schwefelcyanplatosammon wird von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure nicht angegriffen, auch fällt es nicht in wässriger Lösung Kupfer-, Blei- und Queck-

silbersalze. Mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Silber giebt es einen gelben an Platin reichen Niederschlag, der näheres Studium verdient. Die wässrige Lösung verliert bei langem Kochen Ammoniak und setzt die oben erwähnte gelbe unlösliche Substanz ab, welche 92,27 p. C. Platin, ausserdem Schwefel und die Elemente des Ammoniaks enthält. Kali scheint eben so zu wirken. Bei 100—110° C. schmilzt das Salz zu einem granatrothen Syrup, der erkaltend hart wird, und bei 180° sich noch nicht zersetzt.

Die jetzt in Rede stehende Verbindung kann aber auch noch von einem andern Gesichtspunkt aus betrachtet werden. Lässt man nämlich Cyan auf Diplatosamoniumoxyd wirken, so erhält man das Platincyanid einer Basis, deren Formel doppelt so gross ist als die von Reiset's Basis. Das wirkliche Platosammoncyanid kann erhalten werden durch Zersetzung der entsprechenden Chlorverbindung mit Cyankalium. In derselben Art sollte man einen Parallelismus erwarten zwischen dem Platinbisulphocyanid des Diplatosammon und dem Sulphocyanid des Platosammon:

$$\underbrace{2.(PtH_3NCy)}_{\text{Cyanplatosammon.}} = \underbrace{PtH_6N_2 + PtCy_2}_{\substack{\text{Diplatosammon-}\\\text{Platincyanid.}}} \text{ und } \underbrace{2.PtH_3N\ddot{C}y}_{\substack{\text{Platosammon-}\\\text{sulphocyanid.}}} =$$

$$\underbrace{PtH_6N_2 + Pt\ddot{C}y_2}_{\substack{\text{Diplatosammon-Platin-}\\\text{bisulphocyanid.}}}.$$

Das *Platinbisulphocyanid des Diplatosammons* fällt als voluminöses fleischfarbenes Pulver, wenn Diplatosammonchlorid durch ein lösliches Platinbisulphocyanid zersetzt wird. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, verliert beim Erhitzen Ammoniak, schmilzt und brennt dann wie Zunder. Die Analyse gab:

		Berechn.	Atome.
Pt	56,94	56,90	2
C	6,65	6,90	4
H	1,89	1,72	6
N	—	16,09	4
S	18,62	18,39	4

Formel $PtH_6N_2, Pt\ddot{C}y_2$.

Einwirkung von Chlor und Salpetersäure auf die Schwefelcyanplatinverbindungen. Giesst man warme concentrirte Salpetersäure auf die gepulverten Kaliumsalze, so bildet sich neben Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelsäure derselbe braune Körper, welcher beim Erhitzen der in Wasser gelösten Wasserstoffsäuren des Schwefelcyanplatins entsteht. Die warme und concentrirte Lösung von Kalium-Platinschwefelcyanid absorbirt Chlorgas unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und es entstehen dabei Chlorwasserstoff und Schwefelsäure, von denen erstere durch Verdampfen, letztere nach der Absättigung mit Kali durch Auswaschen entfernt wird. Während des Abdampfens bemerkt man den Geruch nach Blausäure. Die neue Verbindung, welche auf dem Filter bleibt, zeigt alle Schattirungen von Hellroth bis Dunkelbraun. Bei mässiger Wärme ist sie ein leichtes amorphes stark abschmutzendes Pulver, vor dem Trocknen etwas in Salzsäure löslich, in Wasser und Alkohol unlöslich. Durch Kali wird es nicht verändert, durch Ammoniak gelb gefärbt. Der trocknen Destillation unterworfen giebt es Schwefelkohlenstoff und Cyan, im Rückstand bleibt Zweifach-Schwefelplatin. Analog ist die Einwirkung concentrirter Salpetersäure, es entwickeln sich Blausäure und salpetrige Dämpfe, der Rückstand ist aber gewöhnlich heller gefärbt.

Die Substanz liess sich nicht in solcher Reinheit darstellen, dass die Analysen genaue Resultate gegeben hätten, zieht man aber die geringe Menge Wasserstoff als Wasser ab, so nähert sich die Zusammensetzung der des Platinschwefelcyanür. Von dieser Annahme aus erklärt sich dann auch leicht die Zersetzung:

$$K, Pt\ddot{C}y_3, 11Cl \text{ und } 16\dot{H} = Pt\ddot{C}y, \dot{K}\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}\ddot{\ddot{S}}, 11HCl, 2\dot{H}\ddot{\ddot{S}}$$
und 2HCy.

Die Platinschwefelcyanide charakterisiren sich alle durch starke Färbung, die bei denen mit mehr Schwefel stärker zu sein scheint, sie entzünden sich leicht und verbreiten dabei einen eigenthümlichen Geruch und verhalten sich gegen Salze folgendermaassen:

Reagens.	*Platinschwefelcyanide.*	*Platinschwefelcyanüre.*
Quecksilberoxydulsalze	orangerother Niederschlag.	kein Niederschl. Flüssigk. verändert beim Erwärmen die Farbe.
Silbersalze	rother oder orangefarbiger Niederschl.	blassgelber Niederschlag.
Eisenoxydulsalze	schwarze glänzende Körner	keine Veränderung.
Kupferoxydulsalze	brauner Niederschlag	purpurschwarzer Niederschlag.
Kupferoxydsalze	ziegelrother ,,	ebenso.
Kobaltsalze	orangerother Niederschlag	keine Veränderung.
Bleisalze	lösl. goldfarb. Blätter	eben so.
Basische Bleisalze	schön rother Niederschlag	blassgelber Niederschlag.
Goldoxydsalze	lachsfarb. Niederschl.	lachsfarb. Niederschl.
Kaliumeisencyanid	Berliner Blau beim Sieden	weisser Niederschlag beim Sieden.
Chromsäure	kein Niederschlag	reichlich rother Niedersch. u. Entwicklung von HCy.
Platosaminsalze	reichlicher rother Niederschlag	schon gelber Niederschlag.
Diplatosaminsalze	zinnoberrother Niederschlag	fleischfarbener Niederschlag.

Lässt man Zink und Wasser auf die in Rede stehenden Platinverbindungen einwirken, so entstehen $\dot{K}\ddot{S}$, $\dot{H}\ddot{S}$, $H\ddot{C}y$ und Platinschwarz.

Da der Verf. nicht nach der gewöhnlichen Ansicht jene Verbindungen als Doppelschwefelcyanide oder — cyanüre zu betrachten geneigt ist, sondern als Verbindungen von Säuren, in denen Platin enthalten ist, also $Pt\ddot{C}y_2$ und $Pt\ddot{C}y_3$, so betrachtet er auch analog damit die Chlorplatindoppelsalze als Verbindungen platinhaltiger Säuren mit Metallen, also Kaliumplatinchlorür $= KPtCl_2$, Kaliumplatinchlorid $= KPtCl_3$. Die von Claus beschriebene Verbindung $K\ddot{C}y + 2Hg\ddot{C}y$ hält er nicht für analog mit den von ihm beschriebenen Platinverbindungen.

XII.

Ueber das rothe Blutlaugensalz

hat Will. Wallace (*Quaterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII, 1. p. 77.*) Versuche gemacht, welche die oxydirende Kraft desselben bei Anwesenheit von Alkali, die Werthsermittelung des käuflichen Produkts und die Löslichkeit des reinen Salzes umfassen.

In Bezug auf die oxydirende Wirkung hat der Verf. dieselben Resultate erhalten wie Schönbein (s. dies. Journ. XXX, 129) und Boudoult (s. dies. Journ. XXXVI, 23), dass sich nämlich das Cyanid in Cyanür umändert, welches letztere in Krystallen gewonnen werden konnte, indem 1 Aeq. K aufgenommen wird [3KCy + $FeCy_3$ und $\dot{K} = 2.(2KCy + FeCy)$ und O]. Die Lösungen wurden in der Regel erwärmt, nöthigenfalls auch gekocht. Unter den nicht metallischen Körpern wurden J zu $\ddot{J}$, S zu $\ddot{S}$ und P zu $\ddot{P}$ oxydirt, H aber nicht, $\dot{N}$ wurde zu $\ddot{N}$, $\ddot{S}$ und $\dot{\ddot{S}}$ zu $\ddot{S}$, $\dot{C}$ zu $\ddot{C}$. Schwefel- und Jod-Kalium verlieren ihr Metall an das Eisencyanid und es scheiden sich J und S aus, dasselbe findet bei den Schwefelverbindungen der schweren Metalle, namentlich den in Kali löslichen, statt. KCy verwandelt sich in $\dot{K}\dot{C}y$. Zucker wurde zu $\ddot{C}$ und $\dot{H}$ oxydirt, auf ähnliche Weise, wiewohl schwieriger, auch Stärke, Gummi, Dextrin und Papier. Alkohol zersetzte den grössten Theil des Cyanids schnell in Cyanür, ein Theil jedoch wurde wahrscheinlich in $\dot{K}\dot{C}y$ verwandelt, da Eisenoxyd sich ausschied. Alkohol schien in $\ddot{C}$ und $\dot{H}$ überzugehen.

Man wendet in den Künsten das Kaliumeisencyanid zur Entfernung oder Bleichung des Indigo, der Cochenille und Lackfarben an; es zerstört aber auch die Farbstoffe des Lackmus, Curcuma u. a., ohne sie jedoch völlig zu bleichen.

Das Kaliumeisencyanid (rothes blausaures Eisen-Kali, rothes Blutlaugensalz) kommt theils in Krystallen, theils als Pulver in den Handel. Letzteres wird bisweilen durch

Zermahlen der Krystalle bereitet, häufiger aber, indem man das fein pulverisirte gelbe Blutlaugensalz der Einwirkung des Chlorgases aussetzt. Natürlich enthält dann das Produkt nicht nur eine Beimengung von Chlorkalium und Wasser (denn wenn man $2KCy + FeCy + 3\dot{H}$ seines Krystallwassers ganz beraubt, so wirkt das Chlor nur wenig ein) sondern auch die Verunreinigungen, welche etwa das gelbe Blutlaugensalz enthielt, und vielleicht betrügerisch zugesetzte Beimischungen, wie z. B. Kochsalz. Es ist daher von Wichtigkeit, ein schnelles Verfahren zur Prüfung dieser Handelswaare zu besitzen.

Das Verfahren Lieshing's (*Quaterl. Journ. VI*, 31. Dingler's polyt. Journ. XXVIII, 206), wonach mittelst einer mit $\dot{N}a\ddot{C}$ versetzten, titrirten Auflösung von $\dot{N}a_3\ddot{\ddot{A}}s + 15\dot{H}$ der Gehalt an $3.KCy + FeCy_3$ ermittelt wird, verwirft der Verf. wegen der schwierigen Darstellung des Schwefelsalzes. Es scheint aber nach der Voraussetzung von Lieshing ausserdem eine ganz ungewöhnliche Zersetzung einzutreten, indem sich 6 Atome $3KCy + FeCy_3$, $3\dot{N}a\bar{C}$ und $\dot{N}a_3\ddot{\ddot{A}}s$ in $9.(2KCy + FeCy)\,3.(2NaCy + FeCy)$, $\bar{A}s$ und 8S zerlegen müssen.

Der Verf. schlägt daher als Titrirsubstanz das Zinnchlorür vor, welches durch Kaliumeisencyanid schnell in das Chlorid verwandelt wird. $2.(3.KCy + FeCy_3), 2HCl$ und $2SnCl = 3.(2KCy + FeCy), 2HCy + FeCy$ und $2SnCl_2$.

Die Reaction geht unmittelbar und bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und damit sich nicht Zinneisencyanür bilde, setzt man einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu.

100 Gran des Kaliumeisencyanids löst man in $1^1/_2$ Unzen Wasser und $^3/_4$ Unzen starker Salzsäure auf, füllt ein Alkalimeter mit der titrirten Zinnchlorürlösung und setzt von dieser zu der vorigen Lösung. Die Operation ist beendet, wenn die Flüssigkeit ihre grüne Farbe in ein helles und deutliches Violett umgewandelt hat, ohne die leiseste Schattirung ins Grün. Die blaue Farbe der Lösung entsteht durch eine geringe Zersetzung des $2HCy + FeCy$ während der Operation.

Die Zinnchlorürlösung stimmt man am besten so ab, dass jeder Theilstrich der Burette 1 oder 2 Gran reinen Eisencyanids entspricht.

Diese Prüfungsmethode ist sehr genau, weil die färbende Kraft des Kaliumeisencyanids sehr gross ist. Ein Tropfen seiner Lösung (1 Th. in 7000 Th. H) ist auf eine Platte getropft noch deutlich gelb und in dem eben beschriebenen Process tritt eine bestimmte grüne Färbung ein, wenn nur 0,2 Gran des Salzes in der Lösung unzersetzt geblieben sind.

Die Löslichkeit des Kaliumeisencyanids hat der Verf. folgendermaassen gefunden:

100 Th. Wasser lösen 33 Th. Salz bei 4,44° C.; die Lösung hat 1,151 spec. Gew.
„ „ „ „ 36,6 „ „ bei 10° C.; die Lösung hat 1,164 spec. Gew.
„ „ „ „ 40,8 „ „ bei 15,5° C.; die Lösung hat 1,178 spec. Gew.
„ „ „ „ 58,8 „ „ bei 37,78° C.; die Lösung hat 1,225 spec. Gew.
„ „ „ „ 77,5 „ „ bei 100° C.; die Lösung hat 1,250 spec. Gew.
„ „ „ „ 82,6 „ „ bei 104,4° C.; die Lösung hat 1,265 spec. Gew.

Das spec. Gew. des Salzes selbst ist 1,845, der Siedepunkt der gesättigten Lösung 104,4° C.

XIII.

Einwirkung des Jodäthyls auf Toluidin.

Von

Reginald J. Morley und **John S. Abel.**

(Quaterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII, 1. p. 68.)

Die Verf. versuchten nach der bekannten von Hofmann vorgeschlagenen Methode die wahre Constitution

des Toluidins zu erforschen, ob es als Homolog des Anilins auch wie dieses 2 Atome ersetzbaren Wasserstoff enthielte, also die Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$ besitze.

Das zu den Versuchen nöthige Toluol wurde durch eine grosse Anzahl Destillationen aus dem Steinkohlentheer bereitet, das Nitrotoluol bedarf eine niedrige Temperatur zu seiner Darstellung, sonst bildet sich viel Binitrotoluol. Die Umwandlung des Nitrotoluols durch Schwefelwasserstoff erfordert eine Reihe von Sättigungen und Destillationen. Die Reinigung des Toluidins geschah in der Gestalt seines oxalsauren Salzes.

Um die Einwirkung des Toluidins und Jodäthyl zu studiren, wurden beide in zugeschmolzenem Rohr 2—3 Tage im Wasserbade erhitzt, wobei ein Theil des Gemenges erstarrte. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und es blieb das *Aethyltoluidin* als schwere ölartige Flüssigkeit von knoblauchähnlichem Geruch zurück. Sie wurde mit starker Kalilauge destillirt und lieferte ein farbloses Oel, leichter als Wasser, und von eigenthümlichem Geruch. Dies war die neue Base, welche über Kalistücken getrocknet und rectificirt ein spec. Gew. von 0,9391 bei 15,5 C. und einen Siedepunkt = 217° C. besass.

Chlorwasserstoff-Aethyltoluidin-Platinchlorid krystallisirt aus der concentrirten salzsauren Lösung der Basis bei Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten, ist leicht löslich in Wasser, im Ueberschuss von Platinchlorid und auch in Alkohol, aus welchem es sich nach einigem Schütteln wieder ausscheidet. Versucht man es umzukrystallisiren, so zersetzt es sich; dasselbe findet statt beim Erwärmen auf 100° C. Mit Aether gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet lieferte es in 100 Th. 29,11 Th. Platin, entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_4\ H_5 \\ H \end{matrix}\right\}NHCl + PtCl_2$, welche 28,93 p. C. Platin verlangt.

Die Base selbst lieferte bei der Verbrennung in 100 Th.:

C	79,90
H	9,78

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ verlangt in 100 Th.:

C	80,00
H	9,73
N	10,37

Mit Oxalsäure und Schwefelsäure bildet Aethyltoluidin krystallisirbare Salze.

Diäthyltoluidin wurde erhalten, als das Aethyltoluidin mit Jodäthyl eben so wie Toluidin behandelt wurde. Beim Erkalten erstarrte das Jodid der neuen Base zu langen Nadeln, die sich bei schwachem Erwärmen der Flüssigkeit schnell wieder lösten. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser und scheinen durch Alkohol zersetzt zu werden, eben so wie an der Luft. Das umkrystallisirte Salz, im Vacuo getrocknet gab 43,45 p. C. Jod, entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NHJ$, welche 43,66 p. C. Jod erheischt.

Bei Destillation des Jodids mit Kali ging das Diäthyltoluidin als farblose Flüssigkeit über, die, über $\dot{K}\dot{H}$ rectificirt, bei 229° C. kochte und ein spec. Gew. = 0,9242 bei 15,5° C. hatte. Die Analyse ergab in 100 Th.:

		Berechnet nach der Formel.	
C	80,90	80,98	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$.
H	10,47	10,43	
		N 8,59	

Ein Platindoppelsalz dieser Basis konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Triäthyltoluylammoniumoxyd (Triäthyltoluidinoxyd) bildete sich als Diäthyltoluidin mit Jodäthyl wie früher behandelt und die ölartige Jodverbindung durch Silberoxyd zerlegt wurde. Es ist eine sehr bittere und stark alkalische Flüssigkeit, die wie Kali viele Metallsalze fällt. In Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesium-Salzen verursacht sie einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlös-

[illegible] in Thonerdesalzen einen weissen löslichen Niede[illegible] Chromoxyd-, Eisenoxydul und Nickeloxydul-Salz[illegible] sie grün, Kobaltsalze roth, Manganoxydulsalze weis[illegible] Eisenoxydsalze braun, Silbersalze braun, Quecksilberoxydu[illegible] salze schwarz, Quecksilberoxydsalze, Cadmium- und Wi[illegible] [illegible] weiss; alle diese Niederschläge sind unlöslic[illegible] im Ueberschuss der Basis. Aus Zink-, Blei-, Antimon[illegible] Zinnoxydul- und Zinnoxyd-Salzen wird ein weisser i[illegible] Ueberschuss löslicher und aus Kupferoxyden ein blaue[illegible] beim Kochen sich schwärzender Niederschlag ausgeschi[illegible] [illegible]. Aus Gold und Platinsalzen fallen Doppelsalze niede[illegible]

Das Platindoppelsalz ist schön krystallinisch, fast unlö[illegible] [illegible] in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und b[illegible] [illegible] bei 100° getrocknet aus:

		Berechnet. Atome.		Formel.
C	39,11	26	39,27	$C_{14}H_7$
H	5,64	22	5,54	C_4H_5
N	—	1	3,52	C_4H_5
Pt	24,71	1	24,85	C_4H_5
Cl	—	3	26,82	

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NCl + PtCl_2.$$

Das Toluidin hat demnach eine Reihe dem Anili[illegible] [illegible] Basen, wie folgende Uebersicht zeigt:

Anilin (Phenylamin)	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Toluidin (Toluylamin)	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$
Aethylanilin	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Aethyltoluidin	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$
Diäthylanilin	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N.$	Diäthyltoluidin	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N.$
Triäthylanilin	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N.$	Triäthyltoluidin	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N.$

XIV.

Ueber den sogenannten Jod- und Chlorstickstoff.

Seine frühern Untersuchungen vom Jahre 1851, in denen er dem sogenannten Jodstickstoff (übereinstimmend mit Bineau S. dies. Journ. XXXVII, 110), die Formel NHJ_2 zutheilte, hat Gladstone wieder aufgenommen (*Quarterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII*, 1. 1854. *Apr.* p. 51.) um zu entscheiden, ob die von ihm dargestellte Verbindung in der That eine zwischen den beiden von Bunsen beschriebenen (s. dies. Journ. LVIII, 248) stehende sei. Sowohl die Darstellungsmethode, als die Art der Analyse des Verf. war von der Bunsen's verschieden. Beide aber hat er bei den neuen Versuchen zunächst beibehalten, da er sich überzeugt hatte, dass seine Methode der Untersuchung sehr genaue Resultate gab. Er übergoss also den in alkoholischer Jodlösung durch Ammoniak entstandenen und mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag mit frischer Lösung von $\ddot{S}$, wodurch sich $HJ,\ddot{S}$ und NH_3 bildet, und erhielt so viel $AgJ, \dot{B}a\ddot{S}$ und Pt (aus dem Platinsalmiak), dass das Atomenverhältniss von $J:\ddot{S}:N =$ 2,06 : 4,1 : 1 war, also übereinstimmend mit den frühern Resultaten seiner Untersuchungen $= NHJ_2$ (denn $NHJ_2, 4\dot{H}$ und $4\ddot{S} = NH_3, 2HJ$ und $4\ddot{S}$).

Es entsteht nun die Frage, ob diese Verbindung als Jodimid zu betrachten sei, oder analog den Bunsen'schen Formeln als $NH_3 + 2NJ_3$ durch Verdreifachung ihres Atomgewichts? Offenbar kann die eine von Bunsen's Verbindungen $NH_3 + NJ_3$ auch durch die Formel des Jodimids so: $NHJ_2 + NH_2J$ ausgedrückt werden, d. h. als Verbindung von Jodimid mit Jodamid. Sowohl NJ_3 als NH_2J sind hypothetische Substanzen. Aber das Verhalten des schwarzen Pulvers gegen Wasser schien einiges Licht über die wahrscheinliche Zusammensetzung zu verbreiten und darum stellte der Verf. folgende Versuche an.

Die Substanz, welche durch Vermischen der Lösungen von Jod und Ammoniak in Alkohol von 0,814 spec. Gew. erhalten und mit demselben Alkohol völlig ausgewaschen war, gab bei Zusatz von Wasser eine schwach röthliche und deutlich alkalische Flüssigkeit. Dasselbe Resultat erhielt man bei der Anwendung absoluten Alkohols zur Bereitung des Körpers. Die röthliche Farbe verschwand sogleich bei Zusatz von $\bar{S}$ und in der Flüssigkeit ergab sich ein Atomen-Verhältniss von $N:J = 1:0{,}71$; es musste also freies Ammoniak und Jodammonium dagewesen sein, ein Umstand, der für Bunsen's Ansicht spricht. Das mit Wasser ausgewaschene Präparat wurde nun untersucht und ergab mit Zurechnung der im Waschwasser gefundenen Substanzen ein Atomenverhältniss von $N:J:\bar{S} =$ 1 : 1,96 : 3,96, also nahezu wie oben NHJ_2.

Nun untersuchte der Verf. den schwarzen Niederschlag, welcher in Lösungen von absolutem Alkohol entstand, wobei alle Vorsicht getroffen war, dass kein Wasser eingezogen werden konnte. Das schwarze Pulver hatte dasselbe äussere Ansehen wie die vorigen und lieferte ein Atomenverhältniss von $N:J:\bar{S} = 1:1{,}93:3{,}63$. Der Verf. weiss nicht, wie es zuging, dass die Zusammensetzung dieses Präparats von dem auf gleiche Weise dargestellten Bunsen's abwich.

Geht die Bildung des schwarzen Körpers bei Anwesenheit von Wasser vor sich, so wird die Lösung farblos und die Zersetzung ist folgende: $4J$ und $3NH_3 = NHJ_2$ und $2NHJ_2$ geht aber die Bildung in stark alkoholischer Lösung vor sich, so ist die Ausbeute an der schwarzen Verbindung viel geringer und die abfiltrirte Flüssigkeit bleibt dunkelbraun trotz des Ueberschusses von Ammoniak. Setzt man zu ihr Wasser, so fällt ein schwarzer fein vertheilter Niederschlag zu Boden, der aber schnell unter Gasentwickelung (wahrscheinlich Stickstoff) zersetzt wird. Es scheint also hier ausser Jodammonium noch eine andere Substanz vorhanden sein.

Das Atomverhältniss des Jods in der Lösung zu dem Schwefel war in drei Versuchen:

	a.	b.	c.
im Niederschlag	1	1	1
in der Lösung	2,67	4,00	8,12

Das Verhältniss von J:$\ddot{S}$ in der Lösung war in drei Versuchen:

	a.	b.	c.
Atom J	1	1	1
„ $\ddot{S}$	0,59	0,6	0,71

In einem andern Versuche wurde in der rothen Lösung auch das Verhältniss des NH_3 bestimmt, nachdem der Ueberschuss abdestillirt war, und es ergab sich N:J =1:5,66, eine unerwartet geringe Menge von NH_3 andeutend, die wohl auf einer Zersetzung während der Destillation beruht.

Chlorstickstoff. Bekanntlich hat zuletzt Bineau den Chlorstickstoff analysirt (s. dies. Journ. XXXVII, 116) und dafür die Formel NCl_3 aufgestellt. Zufolge der neuerlich ermittelten Zusammensetzung des sogenannten Jodstickstoffs war es fraglich, ob die unvollkommene Methode Bineau's nicht eine unrichtige Zusammensetzung des Chlorstickstoffs ergeben hatte, und der Verf. versuchte daher eine andere Methode anzuwenden.

Der sogenannte Chlorstickstoff wurde auf die gewöhnliche Art aus Chlor und Salmiak bereitet, für jede Analyse ein Kügelchen von hinreichender Grösse, und so lange gewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf Silbersalz reagirte. Behufs der Analyse leitete man in das Wasser, unter welchem sich das Kügelchen befand, einen Strom Schwefelwasserstoff. Allmählich fand Zersetzung statt, Schwefel wurde frei und Ammoniak und Salzsäure bildeten sich, gleichzeitig aber auch entwickelte sich durch zersetzende Einwirkung des Wassers eine Spur Stickstoff, wie bei Zersetzung des Jodstickstoffs. Die durch Erwärmen von dem Ueberschuss an HS befreite Flüssigkeit wurde vom Schwefel abfiltrirt und mit essigsaurem Silberoxyd versetzt. Nachdem im Filtrat der Ueberschuss des $\dot{A}g\bar{A}$ durch HCl entfernt war, band man das NH_4Cl an $PtCl_2$. Die Resultate waren folgende, es wurden erhalten:

$NH_4Cl + PtCl_2$	0,149 Grm.	0,082 Grm.	0,254 Grm.
AgCl	0,226 „	0,138 „	0,510 „
entsprechend N	0,0092 „	0,0052 „	0,0161 „
Cl	0,0544 „	0,0340 „	0,1257 „
Atomverhältniss des N:Cl	1:2,31	1:2,58	1:3,08

Das sind so von einander abweichende Zahlen, dass der Verf. die Anwendung des HS zur Analyse verwarf und statt dessen S̈ gebrauchte. Diese zersetzte auch allmählich den Chlorstickstoff und lieferte $NH_3, HCl, \ddot{\ddot{S}}$ und ebenfalls eine Spur N, aber keine N̈.

Das Kügelchen wurde in eine frisch bereitete Lösung von S̈ in Ḣ eingetragen und über dasselbe ein Glasrohr gestürzt, ebenfalls mit S̈lösung gefüllt. Nach einigen Stunden verschwand das Kügelchen und es hatte sich ein wenig Stickstoff entwickelt. Die überschüssige S̈ wurde durch Erwärmen ausgetrieben, $HCl, \ddot{\ddot{S}}$ und NH_3 auf die gewöhnliche Art bestimmt und das freie N zu dem aus dem $NH_4Cl + PtCl_2$ berechneten hinzuaddirt. Das Resultat war:

	I.	Atome.	II.	Atome.
Stickstoffgas	0,0139 Grm.	1	0,0105 Grm.	1
Chlor	0,0900 „	2,56	0,0692 „	2,60
Schwefelsäure	0,217 „	5,47	0,147 „	4,89

Obwohl die Mengen $\ddot{\ddot{S}}$ in beiden Versuchen ziemlich stark von einander abweichen, so ist dies nicht zu verwundern, da Stunden erforderlich waren, um den Ueberschuss von S̈ auszutreiben, während welcher Zeit die Lösung mit der Luft in Berührung, also reicher an $\ddot{\ddot{S}}$ werden konnte. Andererseits ist in II ein Mangel, weil in dieser Probe sich mehr gasförmiger N entwickelt hatte. Man kann also am einfachsten das Verhältniss von $N:Cl:\ddot{\ddot{S}} = 1:2\frac{1}{2}:5$ annehmen, also $N:Cl = 2:5$ und da durch die Bildung von 5 At. $\ddot{\ddot{S}}$ aus 5S̈, 5 At. H zur Bildung $2.NH_3$ verwendet wurden, so ist mit N_2Cl_5 noch 1 At. H vereinigt und der Chlorstickstoff besteht demnach aus N_2HCl_5 oder $NHCl_2 + NCl_3$.

XV.

Trimethylamin in der Häringslake.

Von

Gersham Henry Winkles.

(Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII, 1. p. 63)

Die von Hofmann in einem Briefe an Dumas (dies. Journ. LVII, 191) in Aussicht gestellte genauere Untersuchung über die in der Häringslake vorhandene Base, welche Wertheim für Propylamin hielt, ist jetzt von Winkles veröffentlicht und wir theilen hier die wesentlichen Resultate derselben mit.

Als Quelle zu ihrer Darstellung wurde Häringslake gewählt, wie sie bei den Kleinhändlern Londons namentlich an die Fabrikanten der Anchovis-Brühe verkauft wird; sie enthält Bruchstücke von Fischen und Rogen neben Kochsalz etc. Die Anwesenheit des sogenannten Propylamins oder einer ähnlichen Base konnte leicht erkannt werden an der leichten Entzündlichkeit und dem starken ammoniakähnlichen Geruch, welche sich zeigten, als etwas mit Salzsäure verdampfte Lake mit Kali trocken erhitzt wurde.

Ungefähr 103 Pr. Quart Häringslake, mit roher Salzsäure angesäuert, wurden filtrirt, das Filtrat nahe zur Trockne eingedampft, mit Kalk destillirt und das wieder angesäuerte und eingedampfte Destillat mit Kali destillirt. Das wieder mit Salzsäure angesäuerte Produkt von der letzten Destillation wurde, so weit es die hygroskopische Beschaffenheit der Salze erlaubte, zur Trockne gebracht und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen, um möglichst allen Salmiak zu entfernen.

Nach Abdestilliren des Alkohols brachte man Kalistücken in die Retorte und fing die wasserfreien Basen in einem Kühlapparat auf. Während der ganzen Operation ging viel entzündliches Gas aus der Vorlage weg und verdichtete sich in vorgeschlagenem Wasser.

Die condensirte Flüssigkeit fing bei 35° C. an zu sieden, der Kochpunkt stieg aber bald bis 140°, indem er in einigen Zwischenpunkten etwas stationär blieb. Da aber die zu untersuchende Menge zu gering war, so stellte sich der Vf. eine grössere Quantität dar, indem er eine zweite Portion Lake mit Kalk vermischte und durch das Gemenge einen Strahl Wasserdampf von hohem Druck leitete. Die ersten übergegangenen 24 Quart wässriger Flüssigkeit, welche die Basen enthielten, wurden mit Salzsäure eingedampft und wie vorher mit absolutem Alkohol u. s. w. behandelt. Es war in den Produkten keine Spur von Salmiak mehr vorhanden.

Die concentrirte wässrige Lösung der salzsauren Verbindung wurde mittelst eines Sicherheitstrichters in eine gebrannten Kalk haltende Retorte gegossen, worauf sogleich die Destillation begann. Die weniger flüchtigen Produkte wurden in einer Vorlage wie gewöhnlich, die flüchtigeren in stark abgekühlten U Röhren aufgefangen. Die letzteren füllten sich lange, bevor in der ersteren etwas sich verdichtete, mit einer farblosen klaren Flüssigkeit. Der Verf. erhielt so ungefähr $^1/_8$ Quart wasserfreier Basen in der Eismischung verdichtet, während sich von den weniger flüchtigen Basen selbst bei hoher Temperatur nur wenig ansammelte; die letztern hat der Verf. auch nicht näher untersucht.

Der Siedepunkt der flüchtigern Substanz liegt zwischen 4—5° C., entspricht also genau dem des Trimethylamins, wie es aus dem Tetramethylammonium erhalten wird; auch gleicht es ihm völlig in Geruch und äusserem Ansehen.

Von Wasser und Alkohol wird die Base so schnell wie Ammoniak absorbirt. Mit einem gleichen Volum Wasser vermischt behält sie noch ihre Entzündlichkeit bei und brennt wie Aether. Sie reagirt stark alkalisch, giebt mit Chlorwasserstoff ein deliquescirendes Salz und dieses mit $PtCl_2$ ein Doppelsalz in prächtigen orangerothen Oktaëdern.

Die Analyse des letztern lieferte folgendes Resultat für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Pt	37,28	37,25
C	13,377	
H	3,776	

Berechnet nach der Formel $C_6H_9NHCl + PtCl_2$ ist die procentige Zusammensetzung:

C_6	13,575
H_{10}	3,771
N	5,279
Cl_3	40,161
Pt	37,214

Die Formel C_6H_9N kann aber bekanntlich sein entweder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Es war also zu ermitteln, ob und wie viel Wasserstoff darin durch ein Alkoholradikal zu ersetzen sei.

Als einige Tropfen Jodmethyl zur wasserfreien Base gesetzt wurden, entstand eine mit Explosionen begleitete Wärmeentwicklung, die bei vorheriger Verdünnung mit Alkohol mässig war. Die neue Verbindung krystallisirte aus Wasser in schönen farblosen rectangulären Prismen und lieferte bei der Untersuchung in 100 Theilen:

		Berechnet.
J	63,425	63,202
C	23,89	23,869
H	6,00	5,967

nach der Formel $C_8H_{12}NJ = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}NJ$.

Bei Zusatz von kohlensaurem Kali zur wässrigen Lösung schied sich das Tetramethylammoniumjodid unverändert aus, durch Silberoxyd wurde das Jod entfernt und es blieb eine nicht flüchtige, stark alkalische Flüssigkeit zurück.

Mit einem Wort es war erwiesen, dass die in der Häringslake befindliche Base nicht Propylamin, sondern Trimethylamin sei, und dies wurde noch überdies bestätigt durch die Analyse des Platindoppelsalzes, welches aus der durch Silberoxyd vom Jod befreiten Flüssigkeit mittelst Salzsäure und Platinchlorid dargestellt wurde.

Dasselbe lieferte in 100 Theilen:

			Berechnet.
Pt	35,04	35,15	35,350
C	17,96		17,193
H	4,57		4,298

nach der Formel $C_8H_{12}NCl + PtCl_2$.

Es war also Tetramethylammonium-Platinchlorid.

XVI.

Ueber Antimon-Zinklegirungen und die Zersetzung des Wassers durch dieselben.

Von

Josiah P. Cooke jr.

(Sillim. Journ. Vol. XVIII, Sept. 1854. No. 53, p. 229.)

Schon bei einer früheren Gelegenheit theilte der Verf. mit, dass reines Zink siedendes Wasser zu zersetzen im Stande sei, dass aber die Entwicklung von Wasserstoff viel reichlicher von Statten gehe, wenn eine Legirung von Zink und Antimon mit Wasser gekocht wird. Am wirksamsten zeigte sich die Legirung, welche 57 p. C. Antimon enthielt, denn von 200 Grm. derselben wurden in 10 Minuten 130 Cub.-Zoll reinstes Wasserstoffgas entwickelt. Mit der Zunahme des Antimons bis zu 50 p. C. der Legirung steigert sich nicht die Menge des entwickelten Wasserstoffs, sondern scheint ohne besondere Regelmässigkeit zu zeigen nahezu dieselbe zu bleiben. Ueber den Gehalt von 57 p. C. Antimon hinaus mindert sich fast eben so plötzlich die Entwicklung des Wasserstoffs, denn 200 Grm. der Legirung mit 60 p. C. Antimon entwickelten in 10 Minuten 50 Cub.-Zoll, mit 65 p. C. 14 Cub.-Zoll und mit 70 p. C. nur 10 Cub.-Zoll Wasserstoff.

Die bekannte Erscheinung, dass Zink und verdünnte Schwefelsäure, mit Platinchlorid versetzt, viel heftiger Was-

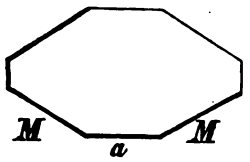
erstoff entwickeln, zeigt sich auch bei den Antimonlegirungen. Denn diejenige Legirung, welche unter gewissen Umständen nur 2 Cub.-Zoll Wasserstoff entwickelt, giebt unter denselben, mit Platinchlorid vorher behandelt, 63 Cub.-Zoll. Und so wie reines Zink kochendes Wasser zersetzt, so geschieht dies noch viel schneller, wenn dieses Zink vorher mit Platinchlorid behandelt war.

Die Methode bei diesen Versuchen war folgende: die Legirung wurde in einem irdenen Tiegel aus nahezu reinem Zink und käuflichem Antimon (mit ungefähr 1 p. C. Verunreinigungen) in den gewünschten Verhältnissen zusammengeschmolzen, dann entweder granulirt oder in kleine Cylinder von genau derselben Gestalt gegossen und mit kochendem Wasser behandelt. Die Mengen des entwickelten Gases wurden bei 20° C. abgelesen und auf eine Zeiteinheit berechnet.

Wenn die Antimon-Zink-Legirung, ehe sie mit Wasser gekocht wird, vorher mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt wurde, so geschieht die Wasserstoffentwicklung mit grosser Schnelligkeit, und man kann aus der Legirung mit 57 p. C. Antimon in 10 Minuten fast 1 Liter Gas darstellen. Sind Antimon und Zink frei von Arsenik und das Wasser nicht in stetem Sieden, so erhält man chemisch-reinen Wasserstoff. Die Schnelligkeit der Gasentwicklung vermindert sich sehr in dem Maass, als sich ein Oxydüberzug auf der Legirung absetzt. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren kann zwar die Wirksamkeit der Legirung wieder hergestellt werden, aber bei hohem Gehalt an Antimon hilft dies nicht auf lange Zeit und diese Methode ist daher nicht vortheilhaft, um Wasserstoff in grösseren Mengen darzustellen, wohl aber um es in kleinen Mengen chemisch rein zu erhalten.

Jene Legirung, welche in reichlichster Menge und in grossen Sprüngen von den im Gehalt ihr nahestehenden abweichend Wasserstoff entwickelt, ist eine bestimmte Verbindung des Zinks mit Antimon, welche der Verf. *Stibiozincyl* nennt, da sie aus Zn_3Sb besteht. Stellt man sie nach der bekannten, beim Wismuth und Antimon üblichen

Methode dar, indem man die innere noch flüssige von der theilweis erkalteten Masse abgiesst, so erhält man sie in schönen langen messbaren Prismen von silberweissem Metallglanz, bisweilen angelaufen und dann irisirend. Spec. Gewicht = 6,48.



M : M über a = 117°
M : a = 148°,30′
M : b = 121°,30′

Die Analyse ergab die Resultate in 100 Th.:

	Berechnet.	1.	2.	3.
Antimon	56,94	57,24	56,50	56,93
Zink	43,06	42,83	99,56	43,15
	100	100,07	99,56	100,08

Die Krystalle dieser Verbindung können nur reichlich und schön erhalten werden, wenn man Zink und Antimon in den stöchiometrischen Verhältnissen zusammenschmilzt, welche der Verbindung entsprechen. Ist weniger Zink vorhanden, so bilden sich gar keine, ist Ueberschuss von Zink da, so erhält man zwar noch Krystalle, wiewohl spärlich, bis zum Gehalt der Mischung von 84 p. C. Zink; diese Krystalle sind aber meistens undeutlich und nicht scharf und ausgebildet und ihr Gehalt an Zink scheint 49 p. C. dieses Metalls nie übersteigen zu können.

Schmilzt man ungefähr 33 Th. Zink und 67 Th. Antimon zusammen und verfährt wie bei der vorher erwähnten Verbindung, so erhält man silberweisse Krystalle von stark metallisch glänzendem, bisweilen irisirendem Aeussern, dem rhombischen System angehörige Oktaëder mit der geraden Endfläche. Sie bestehen nach der Untersuchung von Hrn. Eliot in 100 Th. aus:

		Berechnet.
Zink	32,52	33,55
Antimon	66,68	66,45
	99,38	

was am besten der Formel Zn_2Sb entspricht. Der Verf. nennt deshalb diese Verbindung *Stibiobizincyl.*

XVII.

Ueber Arsenik- und Antimon-Wasserstoff.

R. Napoli (Sillim. Journ. XVIII, No. 53, p. 190) betrachtet die Reduction, welche Arsenik-Wasserstoff in Goldchlorid, Platinchlorid und Eisenoxydsalzen bewirkt, auf folgende Gleichungen beruhend:

$AuCl_3$ und $AsH_3 = Au, AsCl_3$ und $3H$,

$3PtCl_2$ und $2AsH_3 = 3Pt, 2AsCl_3$ und $6H$,

$3FeCl_3$ und $AsH_3 = 6FeCl, AsCl_3$ und $3H$.

Die Stütze für diese Annahme findet der Verf. in dem Verhalten des Arsenwasserstoffs und des metallischen Arsens gegen Chlorwasserstoff. Er beobachtete nämlich, dass im Widerspruch mit der allgemeinen Ansicht reines metallisches Arsenik von siedender concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst wird; ferner dass sich in derselben Säure Arsenchlorid vorfindet, wenn man durch sie etwa eine Stunde lang einen Strom Arsenwasserstoff hat gehen lassen.

Er empfiehlt endlich, wenn Arsenik mittelst des Marsh'schen Verfahrens aufgesucht werden soll, bei etwaiger Anwesenheit von Antimon, folgenden Weg: Man leitet die entwickelten Gase in höchst concentrirte Salpetersäure, kocht diese Flüssigkeit nachher unter Zusatz von Wasser längere Zeit, wobei das Antimon unlöslich sich ausscheidet, während Arsensäure (?) gelöst bleibt. (Es ist bekannt, dass der unter diesen Umständen ausgeschiedene Antimon-Niederschlag arsenige Säure oder Arsensäure enthalten kann. D. Red.)

Besser ist es jedoch, die beiden Gase in siedendes Königswasser zu leiten, welches sich in einer tubulirten Retorte befindet. In der mit etwas Wasser versehenen Vorlage verdichtet sich beim Kochen das Arsenchlorid, während bei gehöriger Vorsicht Antimonsuperchlorid in der Retorte zurückbleibt.

(Es ist nicht wohl abzusehen, was die vom Verf. empfohlene Unterscheidungsmethode des Arsens und Anti-

mons vor den bisherigen voraus hat, welche an den nach Marsh's Verfahren gewonnenen Metallen [s. Mitscherlich Lehrb. 4. Anfl. Bd. II, p. 833] vorgenommen werden. D. Red.)

XVIII.

Beitrag zur Keimungsgeschichte der ölgebenden Samen.

Von

Dr. **Hermann Hellriegel,**

erstem Assistenten am agrikultur-chemischen Laboratorium zu Tharand.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verf.)

Ueber die Vorgänge, welche in den ölreichen Samen beim Keimen Statt haben, findet man in den Lehrbüchern die verschiedensten Ansichten und Vermuthungen ausgesprochen. Durch die Analyse eine Aufklärung darüber zu schaffen, ist meines Wissens nur zwei Mal versucht worden. Einmal theilt Boussingault mit, dass in seinem Laboratorio von Letellier Versuche angestellt wurden über den Verlust an Oel, welchen die Samen von Raps und *Madia sativa* während des Keimens erlitten. Die Resultate waren:

		Raps.	Madia.
1 Grm. Samen vor d. Keimen enthielt Oel		0,50	0,41
1 „ „ gekeimt (Würzelchen 3 Centim. lang, die Cotyled. fangen an grün zu werden		0,43	0,39
1 „ „ gekeimt (Würzelchen 10—12 Centim. lang)		0,28	0,18

„Letellier setzt diese Versuche fort," sagt zwar Boussingault, doch ist es mir nicht möglich gewesen diese Fortsetzung irgendwo aufzufinden.

Ausserdem sind mir noch die Resultate einer Arbeit des Herrn Dr. Reumert bekannt geworden. Nach den-

selben spielt zwar das Oel in den öligen Samen dieselbe Rolle, wie die Stärke in den mehligen, geht aber während des Keimens nicht wie diese in Zucker über, sondern zerfällt unmittelbar in Kohlensäure und Wasser. Wenn dies der Fall ist, woher nehmen denn die jungen Pflanzen das Material zur Bildung ihres Würzelchens, welches doch eine bedeutende Ausdehnung erlangt, bevor die Cotyledonen in die Function von Blättern treten und somit die ihnen von Aussen als Kohlensäure gebotene Nahrung verarbeiten können? Folgender einfache Versuch scheint mit jener Ansicht in directem Widerspruche zu stehen:

2,2 Grm. Raps wogen getrocknet 2 Grm. und enthielten Oel 0,943 Grm.

2,2 Grm. Raps, gekeimt, wogen getrocknet 1,936 Grm. und enthielten Oel 0,716 Grm.

hatten also während des Keimens Oel verloren 0,227 Grm., während ihr Trockengewicht um 0,064 Grm. abgenommen hatte.

Von der angezogenen Arbeit wurden mir, wie gesagt, nur die Resultate bekannt, ohne nähere Angabe der Art und Weise, auf welche Herr Dr. Reumert dazu gelangt sei und ich konnte mir somit kein weiteres Urtheil darüber bilden.

Hiernach schien es nicht ohne Interesse zu sein, den Gegenstand einer ausgedehnteren Untersuchung zu unterwerfen.

Was die Methode anlangt, die man bisher bei Arbeiten über den Keimprocess anwandte, so sind diese insgesammt zu einseitig, um den Gegenstand erschöpfen zu können, und daher kommt es, dass man selbst über die am besten erforschte Keimungsgeschichte der stärkemehlreichen Samen noch nicht vollkommen klar ist.

Saussure, der auch auf diesem Felde uns eine Masse schätzbarer Thatsachen überlieferte, beschränkt sich darauf, die beim Keimen gasförmig ausgeschiedenen Produkte zu studiren und versuchte, aus denselben rückwärts auf die eigentlich chemisch-physiologischen Vorgänge im Innern des Samens zu schliessen.

Boussingault sah ein, dass man auf diesem Wege durchaus nicht zu befriedigenden Resultaten gelangen könne und dringt darauf, den Veränderungen im keimenden Samen durch die Elementaranalyse zu folgen. Er selbst hat einige Experimente der Art ausgeführt; aber man darf nur die Resultate derselben etwas näher betrachten, um bald einzusehen, dass auch die Elementaranalyse keineswegs ausreichend ist, uns ein Bild von dem Durcheinanderwirken der verschiedenen Grundstoffe im keimenden Samen zu geben und es bleibt somit als Mittel, zu diesem Ziele zu gelangen, nur Eins übrig: dass man nämlich durch die quantitative Analyse den Veränderungen Schritt für Schritt folgt, welche die näheren organischen Bestandtheile des Samens während des Keimens erleiden. Die vorliegende Arbeit hat zum Zweck, dies in Bezug auf eine Oelfrucht durchzuführen.

Als Material zu den Versuchen wurden die Samen des Winterrapses (*Brassica nap. oleif. bien.*) gewählt, theils weil diese zu den ölreichsten gehören, theils weil sie in hinreichender Menge und zu jeder Zeit hier zu erhalten waren. Die Pflanzen waren auf einem in gutem Culturzustande befindlichen Boden von verwittertem Thonsteinporphyr gewachsen und hatten eine Düngung von 150 Ctr. Stalldünger und 2 Ctr. peruan. Guano pro sächs. Acker erhalten. Die Vegetation war durchweg ausgezeichnet, der Ertrag an Qualität und Quantität vorzüglich. Gleich bei der Ernte wurde von dem Ausfall, als den reifsten und am vollkommensten ausgebildeten Samen eine hinreichende Menge zu den Versuchen ausgewählt und sorgfältig von allen Beimengungen gereinigt. Trotzdem aber war bei den nachfolgenden Versuchen ein gleichmässiges Anfangen und Fortschreiten des Keimens selbst bei der grössten Sorgfalt nicht zu erreichen und es blieb als einziger Weg, zu einem gleichförmigen Material zu kommen, nur das mühsame Aussuchen der auf gleicher Stufe der Entwickelung stehenden Körner übrig. Die Experimente mit den keimenden Samen glaubte ich mit dem Zeitpunkte abschliessen zu müssen, wo die Cotyledonen die Samenschale abwerfen, grün werden und somit ihre Function als Blätter

antreten, indem dann die Lebensvorgänge im Innern der Pflanze zu complicirt werden, um sich mit Sicherheit weiter verfolgen zu lassen. Zwischen diesem Punkte (letzte Periode) und dem Hervorbrechen des Würzelchens (erste Periode) wurden die Samen noch 3 Mal in möglichst gleichen Zwischenräumen untersucht. Die Analyse selbst theilte ich in drei Abtheilungen, die sich gegenseitig ergänzen und controliren sollten.

1) Analyse der näheren organischen Bestandtheile von ungekeimten und gekeimten Samen.

2) Elementaranalyse von denselben.

3) Untersuchung der während des Keimens gasförmig ausgeschiedenen Pfodukte.

Vor Allem wurden die Samen einer qualitativen Untersuchung unterworfen und zu diesem Zwecke mit Aether vollständig extrahirt. Nachdem so das fette Oel und eine geringe Menge Gerbsäure entfernt worden war, folgte ein Ausziehen mit 80 p. C. Weingeist, erst kalt, dann kochend. Beim Kochen entwickelte sich ein starker Geruch nach Senföl. Natürlich führte dies zu der Vermuthung, dass im Raps eben so, wie in dem verwandten Senf Myrosin und Myrosinsäure vorhanden sei. In dieser Vermuthung wurde ich noch mehr bestärkt, als mir damals eine Notiz in die Hände kam, in welcher Städeler aus den Untersuchungen Websky's über die fetten Säuren des Rapsöls nachwies, dass dieselben mit den Säuren des fetten Senföls identisch sind. Es wurden sogleich nach der Angabe von Bussy die vermutheten Stoffe darzustellen gesucht, es gelang jedoch nicht, obgleich mit ziemlich grossen Mengen operirt wurde, Krystalle zu erhalten. Auch Sinapin konnte nicht aufgefunden werden. Nach Verjagung des Weingeistes im Wasserbade blieb ein syrupdicker Rückstand von saurer Reaction, der süsslich-bitter schmeckte und sowohl in Alkohol als in Wasser löslich war. Der grösste Theil dieses Extractes bestand aus einem Bitterstoff, neben welchem sich noch eine geringe Menge einer organischen Säure gelöst hatte und eine Zuckerart, die ich nach den damit erhaltenen Reactionen als Rohrzucker ansprechen muss. Aus dem mit Weingeist erschöpften Rückstand liess sich

durch Wasser Eiweiss, ein wenig Legumin, Pektin und Synaptase ausziehen. Gummi und Dextrin waren nicht vorhanden. Fast ein Drittel des ganzen wässrigen Auszuges waren unorganische Salze. Aus dem in Wasser unlöslichen Rückstande entfernte verdünnte Schwefelsäure einen gallertartigen Körper mit den Eigenschaften der Pektose (nach Fremy), und verdünnte Kalilauge einen Proteïnstoff, welcher alle dem Legumin zugeschriebenen Reactionen gab, sich von demselben aber durch seine Unlöslichkeit in Wasser unterschied. Der Rückstand wies sich unter dem Mikroskop als reine Pflanzenfaser aus.

In den gekeimten Samen ergab die qualitative Analyse dieselben Stoffe, wie in den ungekeimten, mit der einzigen Ausnahme, dass in dem alkoholischen Extracte der ersteren nicht mehr Rohrzucker, statt dessen aber Krümelzucker nachgewiesen werden konnte.

Zur quantitativen Scheidung dieser Stoffe wurde nach verschiedenen Versuchen folgender Weg eingeschlagen: Eine Quantität bei 100° C. getrockneter Rapskörner wurde mit wasserfreiem Aether erst kalt, zuletzt warm vollständig ausgezogen und das Oel direct gewogen. Das Gewicht des Rückstandes diente zur Controle. Eine zweite Quantität Körner mit bekanntem Feuchtigkeitsgehalt wurde mit Aether erschöpft, dann mit Wasser erst kalt, zuletzt bei 50° C. behandelt und die Lösung zur Trockne verdampft. Das Gewicht des Extractes gab die Summe des Eiweisses, Legumins, Pektins, der Synaptase, des Zuckers, Bitterstoffs und der organischen Säuren und wurde wieder durch das Gewicht des Rückstandes controlirt. Zur Trennung dieser Körper geschah Folgendes: Das trockne Extract wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und unter Zusatz von einem Tropfen Essigsäure filtrirt. Auf dem Filter blieben das Eiweiss und das Legumin; das Filtrat wurde mit dem siebenfachen Volumen absoluten Alkohols versetzt und dadurch die Synaptase nebst der geringen Menge des vorhandenen Pektins gefällt. Durch Auswaschen mit 80 p.C. Weingeist, nochmaliges Auflösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol konnten sie völlig rein erhalten werden. *Alle alkoholischen* Flüssigkeiten vereinigt gaben zur Trockne

verdampft das Gesammtgewicht des Zuckers, Bitterstoffs und der organischen Säure. Da, wie ich durch einige Versuche fand, das Legumin und die Synaptase während des Keimens ihr Gewicht nicht verändern, so unterliess ich, um die Analyse möglichst zu vereinfachen, eine weitere Trennung der beiden ersten Körpergruppen des wässrigen Auszuges. Auch die in Weingeist lösliche organische Säure erfuhr während des Versuchs keine Aenderung, wie mir ein Titrirversuch mittelst Kalksaccharats zeigte, so dass ich eine gesonderte Bestimmung derselben vernachlässigen konnte. Sehr wünschenswerth dagegen wäre es gewesen, den Zucker und Bitterstoff einer genauern Trennung zu unterwerfen, da diese beiden Körper eine Hauptrolle beim Keimungsprocesse spielen; es ist mir jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, eine sichere Scheidungsmethode aufzufinden. Zur Bestimmung des unlöslichen Pektinkörpers (Pektose) wurde eine verdünnte Schwefelsäure bereitet, welche 2 p. C. Schwefelsäurehydrat enthielt. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde nun in einem Kolben mit dieser verdünnten Säure in dem Verhältnisse übergossen, dass auf je 1 Grm. Rückstand 10 Grm. Flüssigkeit kamen, damit in der Wärme 24 Stunden digerirt, schliesslich einmal aufgekocht, filtrirt und der Verlust als Pektose in Rechnung gebracht. Ganz auf dieselbe Weise wurde der unlösliche Proteïnkörper durch Ausziehen mit einer dünnen Kalilauge, welche 2 p. C. Kalihydrat enthielt, gefunden. Der in allen diesen Reagentien unlösliche Rückstand ergab die Menge der Holzfaser.

Bei allen Bestimmungen wurde noch eine Correction dadurch angebracht, dass ein Theil der trocknen Filterrückstände verbrannt und die Asche von dem gefundenen Gewichte der betreffenden organischen Substanz in Abrechnung gebracht wurde.

Ich verkenne nicht, dass diese analytische Methode so viele Unvollkommenheiten hat, dass die gefundenen Resultate durchaus nicht einen absoluten Werth beanspruchen lassen. Da diese Mängel aber grösstentheils, als in der Natur der zu untersuchenden Stoffe begründet, nicht wohl zu vermeiden waren, so verwandte ich die grösste

Sorgfalt darauf, alle Versuche unter möglichst gleichen Verhältnissen anzustellen und den gefundenen Zahlen somit wenigstens ihren relativen Werth zu erhalten, den sie im vorliegenden Falle ja auch nur haben sollten.

Um die Veränderungen zu erfahren, welche das Gesammtgewicht der Samen während des Versuchs erleidet, wurde nach verschieden entnommenen Proben der Feuchtigkeitsgehalt der Samen ermittelt, dann eine gewogene Menge derselben zum Keimen gebracht und der Verlust aus dem Gewicht der bei 100° C. getrockneten Pflänzchen mit Zugrundelegung ihres ursprünglichen Wassergehalts berechnet. Auf diese Weise kam ich schneller zum Ziele und glaubte weniger Täuschungen ausgesetzt zu sein, als nach der Methode von Saussure, welcher die Samen wochenlang einer Temperatur von 20° R. aussetzte, dieselben dann wog, keimen liess und ihr Gewicht wieder bestimmte, nachdem er sie unter denselben Bedingungen getrocknet hatte.

Die Ausführung der Elementaranalyse machte Anfangs nicht geringe Schwierigkeiten, da sich das gegebene Material ohne Oelverlust schlechterdings nicht zerkleinern liess und sonach nichts Anderes übrig blieb, als die Körner ganz zu verbrennen. Zuletzt erhielt ich jedoch ganz befriedigende Resultate dadurch, dass ich eine sehr lange Verbrennungsröhre wählte, die Samen in einer sehr grossen Menge Kupferoxyd vertheilte und zur Oxydation der letzten Partikelchen Kohle Sauerstoff zu Hülfe nahm. Die Stickstoffanalyse wurde nach der Varrentrapp-Will'schen Methode mit der Abänderung von Peligot ausgeführt.

Dass sich bedeutende Schwankungen, sowohl in der Kohlenstoff- als in der Wasserstoff-Bestimmung herausstellen würden, war nach der Natur des gegebenen Materials vorauszusehen.

Um zu erfahren, was der keimende Same von der umgebenden Luft entnimmt und was er an sie abgiebt, wurde er mit dem doppelten Gewicht Wasser unter eine graduirte Glocke gebracht und mit Quecksilber abgesperrt. So an einem dunkeln, im Mittel 18° C. warmen Orte aufgestellt, trieben einzelne Körner schon nach 24 Stunden,

die Mehrzahl am dritten Tage den Keim. — Da Saussure angiebt, dass Samen in einer Luft, welche mehr als $^1/_{12}$ Kohlensäure enthält, langsamer keimen, so brachte ich Anfangs ein Gefäss mit Barytwasser mit in die Glocke und liess so die gebildete Kohlensäure absorbiren. Da ich aber auf diesem Wege, theils wegen der weitläufigen Theilung der Glocke, theils wegen der Unsicherheit in der Bestimmung des gebildeten kohlensauren Baryts nie zu einem reinen Resultate kam, so liess ich später das Barytwasser weg. Der Keimprocess ging freudig und ungestört bis zu Ende, obgleich die Luft in der Glocke zuletzt bis 12,5 p. C. Kohlensäure enthielt.

Die qualitative Analyse wies nach, dass Sauerstoff verschluckt wird während des Keimens und Kohlensäure ausgehaucht. Ausser letzterer und Wasserdampf wurden keine gasförmigen Produkte gebildet.

Die Quantität des absorbirten Sauerstoffs wurde durch Ablesen an der Theilung der Glocke ermittelt, konnte aber, obgleich die Glocke von möglichst geringem Durchmesser gewählt worden war, nur bis auf 2 C. C. genau ausgeführt werden. Zur Controle wurde in der 1. und 5. Periode der Sauerstoffgehalt der rückständigen Luft durch Verpuffen mit Wasserstoff bestimmt.

Wasserdampf und Kohlensäure wurden im Eudiometer durch Absorption unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln ermittelt.

Folgendes sind die nach Obigem erhaltenen Resultate: (der Kürze halber führe ich nicht die gefundenen, sondern nur die aus den Veränderungen des Gesammtgewichts der Samen berechneten Zahlen an).

I. Veränderungen des Gesammtgewichts der Samen.

1. Periode.	*2. Per.*	*3. Per.*	*4. Per.*	*5. Per.*
+1,15	—2,37	—2,54	—2,84	—3,18

| | | |

zunächst eine Unregelmässigkeit in den Veränderungen des Gesammtgewichts der Pflanzen auf, indem dasselbe erst zunimmt, dann sich regelmässig vermindert. — Eine Erklärung dieses sonderbaren Verhaltens geben die Resultate der Eudiometer- und Elementar-Analysen, indem diese in der 1. Periode eine starke Sauerstoffabsorption nachweisen, welche nicht durch den Verlust an Kohlenstoff compensirt wird. — Da dieselbe Erscheinung sich beim fetten Oele wiederholt, so dürfte diesem Körper die gefundene Thätigkeit zuzuschreiben sein.

Alles scheint darauf hinzuweisen, dass der Same im Anfang des Keimprocesses eine einfache Oxydation erfährt, und dass erst mit dem Zeitpunkte, zu welchem das Würzelchen die Samenschale sprengt, die Zersetzung des fetten Oeles beginnt.

Mit der Abnahme des Oeles correspondirt eine regelmässige Vermehrung der in Alkohol löslichen Stoffe. Da wie gesagt, diese Körper noch nicht näher untersucht und von einander getrennt werden konnten, so war es unmöglich, etwas Gewisses darüber festzustellen; trotzdem aber glaube ich mit vieler Wahrscheinlichkeit diese Zunahme in einer Umwandlung des Oeles in Zucker suchen zu können. Ein Versuch nach der Fehling'schen Methode ergab in ungekeimten Samen 3,38 p. C. Rohrzucker in gekeimten 8,11 p. C. Krümelzucker. Obgleich nun auf die gefundenen Zahlen, theils wegen Gegenwart des Bitterstoffs, theils weil (nach Rigaud) verschiedene Zuckerarten verschiedene Mengen Kupferoxyd reduciren, gar kein absoluter Werth zu legen ist, so zeigen sie doch, dass sich eine Zuckerart in erheblicher Menge gebildet hat.

Nach einer Anzahl von Versuchen, welche in der neuern Zeit mit den Bitterstoffen angestellt worden sind, scheint ein grosser Theil derselben als gepaarte Zuckerverbindungen angesehen werden zu müssen, und so kommt es mir auch im vorliegenden Falle nicht unwahrscheinlich vor, dass das fette Oel im Raps während des Keimens zunächst in den seiner Zusammensetzung näher liegenden Bitterstoff übergeht, und dass dieser erst durch Spaltung den Zucker bildet.

Zum Aufbau der ersten Zellen wird jedenfalls der schon vorhandene Rohrzucker verwendet, von dem sich schon nach der ersten Periode des Keimens keine Spur mehr findet.

In der Gruppe: Eiweiss und Legumin war die Quantität des Letzteren nur unbedeutend und veränderte sich während des Keimens so gut wie nicht. Ein gesonderter Versuch ergab:

Legumin in ungekeimten Samen 1,02 p. C.
„ „ gekeimten „ 0,98 „

Die starke Abnahme dieser Gruppe trifft also nur das Eiweiss und dieser Körper also ist es, welcher von allen Grundstoffen zuerst eine fast vollständige Veränderung erfährt, während die Quantität der Synaptase in der 5. Periode des Keimens fast ganz dieselbe ist, wie in ungekeimten Samen, nämlich:

in ungekeimten Samen 2,03 p. C.*)
„ gekeimten „ 1,96 „

Es ist hiernach kein genügender Grund vorhanden, warum man die Synaptase als den Stoff bezeichnen sollte, welcher den Keimprocess einleitet statt diese Thätigkeit vielmehr dem Eiweiss zuzuschreiben. — Was aus dem verschwundenen Eiweiss geworden ist, lässt sich schwer entscheiden. Wahrscheinlich steht die geringe Vermehrung des unlöslichen Proteïnkörpers damit in Verbindung und zwar so, dass sich das Eiweiss zum Theil in die unlösliche Modification umwandelt, zum Theil mit dem Oele eine Verbindung eingeht und den stickstoffhaltigen Bitterstoff bilden hilft.

Für die Pflanzenfaser weist die Analyse keine Vermehrung nach. Dies Verhalten darf jedoch nicht Wunder nehmen, denn die ganz junge Zellenwand ist so zart, dass sie der Einwirkung von Säuern gar nicht widersteht und

*) Die Synaptase wurde so bestimmt, dass von den durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällten Stoffen eine Stickstoffanalyse gemacht uud daraus nach der von Richardson angegebenen procentalen Zusammensetzung $C_{48,55}H_{7,67}O_{25,02}N_{18,74}$ dieser Stoff berechnet wurde.

somit bei der Analyse zugleich mit der Pektose gelöst worden ist. — Diese Letztere, die Pektose, geht während des Keimens zum Theil in das lösliche Pektin über.

Ungekeimte Samen enthielten Pectose 12,64 p. C. und Pectin 1,50 p. C.*)

Gekeimte Samen enthielten Pectose 11,28 p. C. und Pectin 3,76 p. C.

Dass die Abnahme auf der einen Seite nicht mit der Zunahme auf der andern in Verhältniss steht, hat darin seinen Grund, dass das Gewicht der Pektose durch die zugleich gelöste junge Pflanzenfaser zu hoch gefunden wurde.

Stellt man die Resultate der Eudiometeranalyse mit denen der Elementaranalyse zusammen, so findet man zwischen beiden eine sehr bedeutende Differenz. Wie ich glaube, giebt es nur eine Erklärung für dieselbe: es muss nämlich noch während des Trocknens Kohlenstoff und Wasserstoff, gleichgültig, in welcher Verbindung, entweichen. Eine genauere Betrachtung der gefundenen Zahlen führt nothwendig auf diese Annahme hin, denn schon in der zweiten Periode des Keimens reicht der absorbirte Sauerstoff nicht mehr hin, um den austretenden Wasserstoff in Wasser zu verwandeln und zugleich die Zunahme des Sauerstoffs im Samen zu erklären. Eine Bildung von Ammoniak deshalb anzunehmen, halte ich für unzulässig, weil bald die Differenz so gross wird, dass der geringe Verlust an Stickstoff, welchen die Analyse scheinbar ausweist, nicht im Geringsten dazu dienen kann, das Missverhältniss aufzulösen.

Durch eine Bemerkung von Saussure wird diese Ansicht noch unterstützt. Als er nämlich gekeimte Samen wochenlang bei einer Temperatur von 20° R. trocknete, um den Gewichtsverlust derselben während des Keimens zu bestimmen, fand er, dass dieser Verlust fortwährend und zwar proportional mit der Zeit wuchs, welche er zu

*) Das Pektin ist aus den im wässrigen Auszuge von Alkohol gefällten Stoffen durch Subtraction der Synaptase und der unorganischen Salze berechnet.

diesem Zwecke verwandte. Obgleich ich nun durch ein schnelleres Austrocknen bei höherer Temperatur diesen Uebelstand zu vermeiden suchte, so ist dies mir, wie es scheint, doch nicht ganz gelungen, und die sowohl durch die Analyse der näheren organischen Bestandtheile als auch durch die Elementaranalyse gefundenen Veränderungen würden nicht ganz dem Keimprocesse allein angehören. Diese Veränderungen, sowie die Constitution des Bitterstoffs und die Art und Weise seiner Bildung und seiner Umwandlung, welche er beim Keimprocesse erleidet, werde ich noch zu ermitteln suchen, wenn mir einmal die Verhältnisse gestatten, zu dieser Arbeit zurückzukehren.

Nimmt man den Durchschnitt eines Rapssamens unter das Mikroskop, so findet man den Embryo von 3 Hüllen umschlossen. Zu äusserst liegt eine dünne farblose Haut; auf diese folgt nach innen zu die starke feste Samenschale, welche aus sehr dickwandigen braungefärbten Zellen besteht und unter derselben findet sich noch ein sehr zartes, nur eine Zollschicht starkes Häutchen, welches den ganzen Embryo und die verhältnissmässig sehr grosse Radicula noch besonders umhüllt. Die Zellen dieses Häutchens sind schon mit Oel gefüllt. — In den genannten Hüllen liegt der Embryo so eingeschachtelt, dass die beiden Cotyledonen mit ihren oberen Flächen an einander gelegt und nun in der Mitte zusammengefaltet erscheinen. Die Radicula legt sich so um dieselben herum, dass sie die Ränder derselben bedeckt. In den Zellen des Embryos ist eine Menge unregelmässiger Kügelchen von einer krümlichen, schmierigen Masse abgelagert, die man mit Hülfe von Zucker und Schwefelsäure als ein Gemenge von Oel und einer Proteïnsubstanz erkennt. Bringt man den Samen, mit Wasser befeuchtet, an einen warmen Ort, so schwillt er auf, das Würzelchen verlängert sich allmählich und sprengt seine Samenschale. Hat es einmal diese verlassen, so wächst es schnell weiter und in ungefähr derselben Zeit, welche es brauchte, um hervorzubrechen, hat es eine Länge von 30—40 Millim. erreicht, in seinem Innern Spiralgefässe gebildet und sich nach allen Seiten *mit einer* Menge von Saugwürzelchen bedeckt. Während

dessen ist das Oel in seinen Zellen vollständig verschwunden und man findet sie nur mit der gewöhnlichen, durchsichtigen, stickstoffhaltigen Flüssigkeit erfüllt. Die chemischen Processe, welche dabei im Innern des Samens vor sich gehen, sind nach Obigem folgende:

1) Das eingesaugte Wasser löst das Eiweiss und die übrigen löslichen Grundstoffe.

2) Das Eiweiss zersetzt sich und zwar wahrscheinlich so, dass es sich zum Theil in eine unlösliche Modification umwandelt, zum Theil mit dem Oele in Verbindung tritt.

3) Dadurch bedingt, tritt eine starke Oxydation des fetten Oeles ein, während

4) der vorhandene Rohrzucker in Krümelzucker übergeht, sich weiter zu Pflanzenfaser umbildet und zum Aufbau der neuen Zellen der Radicula verwendet wird.

5) Das Würzelchen sprengt seine Samenschale und damit beginnt eine ganz stetige und gleichförmige Zersetzung des Oeles. Dasselbe giebt auf der einen Seite fortwährend einen Theil seines Kohlen- und Wasserstoffs als Kohlensäure und Wasser ab und liefert durch diese langsame Oxydation dem Keime die nöthige Wärme; auf der andern Seite nimmt es immer eine Quantität Sauerstoff in seine Verbindung auf. Beide Thätigkeiten vereinigen sich, es in einen sauerstoffreichen Körper überzuführen und zwar dürfte dies ein Bitterstoff sein, aus welchem dann wieder durch Spaltung neuer Krümelzucker entstehen könnte.

6) Die Pektose scheint zu einem kleinen Theile löslich zu werden und könnte dann wahrscheinlich auch, wenigstens später, zur Zellenbildung verwendet werden. Dass die Pektinstoffe solche Veränderungen erfahren können, muss als gewiss angenommen werden, wenn man die Zusammensetzung einiger Samen z. B. der Lupinen ansieht. In den Letzteren machen die Pektinstoffe zwei Drittel der Summe der stickstofffreien Bestandtheile nach Abzug der Pflanzenfaser aus.

7) Stickstoff entweicht während des Keimens nicht; Kohlensäure und Wasser sind die einzigen gasförmigen Produkte, welche *gebildet* werden.

XIX.

Ueber die Margarinsäure aus Olivenöl.

Von

Jonas Collett, Stud. min.

(Aus „Das chemische Laboratorium der Universität Christiania etc. von A. Strecker.")

Seit Görgey bei der Untersuchung des Cocosnussöls die Chemiker aufmerksam machte, dass die festen fetten Säuren, welche man aus diesem Oel erhält, sämmtlich durch die allgemeine Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$ dargestellt werden können, haben neuere Untersuchungen, besonders von Heintz, dasselbe auch für andere (besonders thierische) Fette erwiesen. Letzterer Chemiker hat hiernach die Ansicht ausgesprochen, dass die Margarinsäure, welcher man gewöhnlich die Formel $C_{34}H_{34}O_4$ beilegte, ein Gemenge von Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$ und Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ zu etwa gleichen Aequivalenten sei.

Die Margarinsäure wurde bekanntlich von Chevreul in seiner ausgezeichneten Untersuchung der Fette vor vielen Jahren als eine eigene Säure von der Stearinsäure unterschieden, und es ist mir daher unverständlich, wie die Margarinsäure ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure kein könne, da ja Chevreul diese von der Stearinsäure verschiedene zweite fette Säure Margarinsäure genannt hat. Dagegen ist es leicht einzusehen, dass die Säure aus den Thier- und Pflanzenfetten, welche Chevreul Margarinsäure nannte, und die Säure, welche weit später von Fremy aus dem Palmöl dargestellt und Palmitinsäure genannt wurde, identisch sein können.

Da die Versuche von Heintz hauptsächlich mit Thierfetten angestellt wurden, in welchen neben Margarinsäure stets Stearinsäure vorhanden war, so schien das einfachste Mittel zur Prüfung ob die als Margarinsäure bezeichnete Säure wirklich stets eine Mischung von Stea*rinsäure* und einer anderen fetten Säure ist, die Unter-

suchung der Margarinsäure aus solchen Fetten, in welchen bis jetzt keine Stearinsäure, sondern nur Margarinsäure und Oelsäure nachgewiesen war.

In dieser Absicht habe ich die fette Säure des Olivenöls einigen Versuchen unterworfen. Ich verseifte Olivenöl mit Kali, fällte die Lösung der Kaliseife mit essigsaurem Bleioxyd und behandelte den Niederschlag mit Aether, zur Entfernung des ölsauren Bleioxyds.

Das in Aether unlösliche Bleisalz wurde mit Salzsäure zersetzt, und die abgeschiedene feste Säure aus Alkohol krystallisirt. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol zeigte die Säure den *constanten* Schmelzpunkt von 60°, und dieser änderte sich nicht bei wiederholten Umkrystallisirungen. Da dies genau der Schmelzpunkt der Margarinsäure ist, so konnte ich mit Gewissheit die Säure als Margarinsäure ansehen.

Ich habe diese Säure der Analyse unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten:

I. 0,408 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 1,123 Grm. Kohlensäure. Die Bestimmung des Wassers ging verloren.

II. 0,3382 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali verbrannt 0,9246 Grm. Kohlensäure und 0,3792 Grm. Wasser.

III. 0,2984 Grm. Substanz gaben, eben so verbrannt, 0,8202 Grm. Kohlensäure und 0,3365 Grm. Wasser.

Diese Analysen stimmen mit der nach der Formel $C_{32}H_{32}O_4$ berechneten Zusammensetzung genau überein.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
B_{32}	192	75,0	75,0	74,8	75,0
H_{32}	32	12,5	—	12,5	12,5
O_4	32	12,5	—	—	—
	256	100,0			

Zur Bestimmung des Aequivalentes der Säure wählte ich das Barytsalz und das Silbersalz.

Das Silbersalz wurde durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Säure und salpetersaurem Silberoxyd unter Zusatz von wenig Ammoniak gefällt, mit Weingeist

ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Das Barytsalz stellte ich durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit essigsaurem Baryt unter Zusatz von wenig Ammoniak dar, und wusch es mit Wasser und mit Alkohol aus.

Das Salz wurde bei 100° getrocknet.

I. 0,4696 Grm. margarinsaurer Baryt gaben 0,1655 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,5130 Grm. Substanz gaben ferner 0,1820 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,3852 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,8344 Grm. Kohlensäure und 0,3340 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{32}	192	59,3	—	—	59,1
H_{31}	31	9,6	—	—	9,6
O_3	24	7,5	—	—	—
BaO	76,5	23,6	23,1	23,3	—
	323,5	100,0			

Das margarinsaure Silberoxyd gab bei der Analyse: 0,3959 Grm. Substanz hinterliessen 0,1185 Grm. Silber oder 29,9 p. C. Silber.

Die Formel $AgO.C_{32}H_{31}O_3$ verlangt 29,75 p. C. Silber.

Aus den vorhergehenden Versuchen folgt, dass die aus dem Olivenöl dargestellte fette Säure, welche in allen Eigenschaften (namentlich dem Schmelzpunkt) mit der Margarinsäure genannten Säure übereinstimmt, die Formel $HO.C_{32}H_{31}O_3$ besitzt. Es gelang mir dagegen nicht, eine Säure von höherem Schmelzpunkt oder grösserem Kohlenstoffgehalt aus dem Olivenöl darzustellen.

Meine Versuche können daher als eine Bestätigung der Angabe von Heintz betrachtet werden, dass die Margarinsäure die Formel $C_{32}H_{32}O_4$ besitze, wogegen ich die Bemerkung von Heintz, dass die früher als Margarinsäure bezeichnete Säure stets ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure gewesen sei, nicht bestätigen kann. Aus den Analysen der Margarinsäure von Varren-

trapp scheint denn auch in der That hervorzugehen, dass die von ihm untersuchte Margarinsäure, welche bei 60° schmolz, auch die Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_4$ hatte, und dass die Unrichtigkeit des damals angenommenen Aequivalents des Kohlenstoffs, nicht aber die Einmischung einer Säure von höherem Kohlenstoffgehalt, die Ursache war, weshalb Varrentrapp die Formel $C_{34}H_{34}O_4$ für die Margarinsäure aufstellte.

Berechnet man nämlich Varrentrapp's Analysen nach dem richtigeren Kohlenstoffäquivalent (C=6), so erhält man Zahlen, welche sich denen der Formel $C_{32}H_{32}O_4$ nähern, keineswegs aber eine Beimengung von Stearinsäure oder überhaupt einer kohlenstoffreicheren Säure anzudeuten scheinen.

Berechnet.			Gefunden.						
C_{32} 75,0	C_{34} 75,5	74,4	74,3	74,8	74,6	74,6	74,6	74,8
H_{32} 12,5	H_{34} 12,6	12,7	12,3	12,2	12,9	12,7	12,7	12,4
O_4 12,5	O_{34} 11,9	—	—	—	—	—	—	—
100,0	100,0							

Es ist nach Allem dem nicht zu bezweifeln, dass die Margarinsäure mit der Palmitinsäure identisch ist, und es scheint mir kein Grund vorhanden, die ältere Bezeichnung dieser Säure von Chevreul zu verlassen.

XX.

Vorläufige Notiz über das Olivenöl.

Von

W. Heintz.

Schon im Laufe des vorigen Sommers hat mein Assistent Herr Studiosus Hetzer auf meine Veranlassung eine Untersuchung des Olivenöles begonnen. Durch andere Arbeiten abgehalten musste er sie unvollendet liegen lassen, doch nur, um sie später wieder aufzunehmen, was in Kurzem geschehen wird. Die Absicht des Hrn. Hetzer war, auch an vegetabilischen Fetten das Gesetz zu prüfen,

welches ich für die thierischen Fette aufgestellt habe, dass nämlich die Hydrate der daraus durch Verseifung entstehenden, der eigentlichen Fettsäurereihe angehörenden Säuren in einem Aequivalent stets eine durch 4 theilbare Kohlenstoff- und Wasserstoffatomenzahl enthalten. Dieser Zweck ist zwar, da die Arbeit noch nicht vollendet ist, bis jetzt nicht erreicht, indessen sind doch schon Thatsachen gefunden worden, welche der Publikation werth sind, um so mehr, als sie den Resultaten einer in dem Laboratorium von Christiania unter den Auspicien von Strecker durch J. Collett*) ausgeführten Arbeit „über die Margarinsäure aus Olivenöl" widersprechen. Um die in letzterer enthaltenen Irrthümer aufzudecken, ehe sie in die Wissenschaft aufgenommen werden, mache ich schon jetzt die bisher bei der Untersuchung dieses Oels von Herrn Hetzer unter meiner speciellen Aufsicht gefundenen Resultate bekannt, während dieser sich vorbehält, nach Beendigung derselben ihren weiteren Verlauf mitzutheilen.

Zuerst aber bin ich genöthigt, die von Collett ausgeführte Arbeit über die fette Säure des Olivenöls kritisch zu beleuchten und werde leider zu zeigen Ursache haben, dass sie mit Vernachlässigung der Hülfsmittel ausgeführt ist, mit deren Hülfe allein man sich von der Reinheit fetter Säuren überzeugen kann, und ohne welche es nicht gelingt und so auch Collett nicht gelang, diese Stoffe in chemisch reinem Zustande zu gewinnen.

Ich kann dabei nicht umhin, dem Verfasser dieses Aufsatzes literarische Irrthümer, die nur Flüchtigkeitsfehler sein mögen, so wie Mangel an Logik vorzuwerfen.

Im Eingang seiner Arbeit sagt Collett: *„Letzterer Chemiker (Heintz) hat hierauf die Ansicht ausgesprochen, dass die Margarinsäure, welcher man gewöhnlich die Formel $C_{34}H_{34}O_4$ beilegt, ein Gemenge von Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$ und Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ zu etwa gleichen Aequivalenten sei."* Als ich die Gemischtheit der bei 60° C. schmelzenden, bis

*) Das chemische Laboratorium der Universität Christiania und die darin ausgeführten chemischen Untersuchungen. Herausgegeben von A. Strecker. Christiania 1854, p. 86—88. (Siehe d. vorstehende Abhandlung.)

dahin Margarinsäure genannten Säure fand, gab ich sofort an, dass diese Säure aus etwa 10 Gewichtstheilen Palmitinsäure und einem Gewichtstheil Stearinsäure bestehe*), ein Verhältniss, welches sehr weit von dem gleicher Aequivalente entfernt ist.

Unlogisch gedacht ist ferner folgender Satz: *Die Margarinsäure wurde bekanntlich von Chevreul in seiner ausgezeichneten Untersuchung der Fette vor vielen Jahren als eine eigene Säure von der Stearinsäure unterschieden, und es ist mir daher unverständlich, wie die Margarinsäure ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure sein könne, da ja Chevreul diese von der Stearinsäure verschiedene zweite fette Säure Margarinsäure genannt hat.* Muss deshalb eine Substanz ungemischt sein, weil ihr ein Name beigelegt worden ist? und ist der Umstand, dass eine Substanz andere Eigenschaften besitzt, als eine andere, ein Beweis, dass letztere nicht in ersterer als Beimischung enthalten sein kann?

Collett fährt fort: *Dagegen ist es leicht einzusehen, dass die Säure aus Thier- und Pflanzenfetten, welche Chevreul Margarinsäure nannte und die Säure, welche weit später von Frémy aus dem Palmöl dargestellt und Palmitinsäure genannt wurde, identisch sein können.* Unmöglich können zwei Körper, die um zwei Grad differirende Schmelzpunkte besitzen, identisch sein. Die Margarinsäure schmilzt nach Chevreul's**) eigenen Angaben bei 60° C., die Palmitinsäure bei 62° C. Identisch können ferner zwei Körper nicht sein, von denen der eine nach Chevreul's**) eigener Angabe beim Erstarren in durcheinandergewirrten Nadeln, der andere aber schon nach Sthamer's***) Angabe ohne diese Krystallform erstarrt, wenn gleich nicht behauptet werden darf, dass Sthamer wirklich reine Palmitinsäure vor sich gehabt hat, da er ihr ein wachsartiges Ansehen und einen zu niedrigen Schmelzpunkt, nämlich 60°—61° C.†) (wie

*) Poggend. Ann. Bd. LXXXVII, S. 573.

**) *Recherches s. les corps gras d'origine animale. Paris 1823, p. 61.*

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 339.

†) a. a. O. S. 339.

auch vor ihm schon Stenhouse*) und Frémy**) ihren Schmelzpunht zu 60° C. angaben) zuschreibt. Doch schon Sthamer***) erhielt Palmitinsäure, die erst zwischen 61° und 62° C. schmolz und meine †) Versuche haben dargethan, dass reine Palmitinsäure erst bei 62° C. flüssig wird, und diese Säure erstarrt schuppig-krystallinisch.

Nach dem nun Folgenden bezweckt Collett mit der Untersuchung des Olivenöls den Entscheid zu liefern, ob das, was man Margarinsäure genannt hat, wirklich stets ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure sei. In dem Olivenöl hat man nämlich bis jetzt keine Stearinsäure nachgewiesen. Er glaubt, wenn er daraus eine Säure mit dem Schmelzpunkt von 60°C. darstellen könne, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren sich nicht ändert, schliessen zu dürfen, es existire wirklich eine chemisch reine bei 60° C. schmelzende fette Säure, also Margarinsäure sei kein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure. Indem er aber zur Darstellung einer solchen Säure, die er in der That erhielt, die unvollkommene Methode anwendete, welcher man sich bis zu meinen Untersuchungen über die Fette, die eine bessere Methode kennen lehrten, bediente, übersieht er, dass auf seine eben mit Hülfe jener unvollkommenen Methode ausgeführten Versuche nicht der Schluss gebaut werden kann, dass die durch dieselbe gewonnene, bei 60° C. schmelzende Säure eine chemisch reine Substanz sei. Namentlich kann trotz jener Reinigungsversuche durch Umkrystallisation aus der alkoholischen Lösung Stearinsäure darin enthalten sein. Nach meinen Untersuchungen ist es ungemein schwer, das Gemisch von Stearinsäure mit Palmitinsäure, dessen Schmelzpunkt bei 60° C. liegt, durch Umkrystallisiren in reine Palmitinsäure überzuführen. Man durfte erwarten, dass sich Collett wenigstens nach der von mir ††) vorgeschriebenen Methode der partiellen

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 51.
**) *Journ. de Pharm. T. 26 (1840) p. 758.*
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 345.
†) Poggend. Ann. Bd. LXXXIV, S. 252.
††) Daselbst. S. 228 u. 229.

Fällung von der Reinheit seiner bei 60° C. schmelzenden Säure überzeugen würde, und dadurch, dass er dies nicht gethan hat, ist der Irrthum veranlasst, in den er sich verstrickt hat. Hätte er seine bei 60° C. schmelzende Säure jener Operation unterworfen, so würde er sie in Säureportionen von verschiedenen Schmelzpunkten zerlegt haben. War daher die Schmelzpunktsbestimmung (60° C.) richtig und erstarrte die Säure, wie ich in diesem Falle vermuthen muss, in durcheinandergewirrten Nadeln, so ist Collett's Arbeit vielmehr ein Beweis dafür, dass das Olivenöl auch Stearin neben viel Palmitin enthält. Ob dies der Fall ist, wird der fernere Verlauf der Arbeit des Herrn Hetzer ausser Zweifel setzen. Den Schluss, den Collett daraus zieht, dass die von ihm durch Umkrystallisiren der festen fetten Säure des Olivenöles gewonnene Säure bei 60° C. schmolz und dass dieser Schmelzpunkt sich bei wiederholten Umkrystallisationen nicht änderte, der lautet: *Da dies genau der Schmelzpunkt der Margarinsäure ist, so konnte ich mit Gewissheit die Säure als Margarinsäure ansehen*, ist mindestens nicht genügend begründet. Die Versuche des Hrn. Hetzer werden aber nachweisen, dass er vollkommen falsch ist.

Weil nun Collett bei analytischer Untersuchung der bei 60° C. schmelzenden Säure fand, dass sie dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die Palmitinsäure, so schliesst er, die Palmitinsäure sei mit der Margarinsäure identisch. Er übersieht, dass erstere bei 62° C. schmilzt und nicht nadelförmig erstarrt, dass seine bei 60° C. schmelzende Säure also nicht reine Palmitinsäure gewesen sein kann.

Collett's Aufsatz schliesst endlich: „*Es ist nach Allem dem nicht zu bezweifeln, dass die Margarinsäure mit der Palmitinsäure identisch ist und es scheint mir kein Grund vorhanden, die ältere Bezeichnung dieser Säure von Chevreul zu verlassen.* Hierdurch wird die Frage aufgestellt, welcher Name der Säure von der Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_4$ beigelegt werden soll, ob Palmitinsäure, wie ich meine, oder Margarinsäure, wie Collett es für besser hält. Im Grunde ist dies ziemlich gleichgültig, da doch einer von diesen beiden Namen aus der Wissenschaft verschwinden muss. Jedenfalls aber hat sich Collett durch seine Arbeit über das

Olivenöl, deren Schülerhaftigkeit jedem Sachverständigen in die Augen fällt, das Recht nicht erworben, eine entscheidende Stimme in diesem Punkte abzugeben. Diese gebührt natürlich dem, der diejenige Entdeckung gemacht hat, wodurch der eine jener Namen unnöthig wurde.

Was aber Collett bewogen hat, den Namen Margarinsäure festzuhalten, Palmitinsäure zu verwerfen, ist, dass er bewiesen zu haben meint, dass Palmitinsäure und Margarinsäure identisch seien, und wäre dem so, dann müsste allerdings letzterer Name als der ältere vorgezogen werden.

Es ist aber nicht der Fall, da nach Collett, wie nach Chevreul die letztere Säure bei 60° C. schmilzt, erstere aber erst bei 62° C. flüssig wird. Sein Beweggrund fällt also fort. Allerdings hätte ich, als ich fand, dass die Margarinsäure von 60° C. Schmelzpunkt noch Stearinsäure enthält, den ersteren Namen auf die neben dieser darin enthaltene Säure übertragen können. Allein diese andere Säure hatte schon einen Namen, man kannte sie schon in reinem Zustande und nannte sie Palmitinsäure. Sollte nun deshalb, weil Chevreul allerdings lange vor Entdeckung der reinen Palmitinsäure einer unreinen Palmitinsäure den Namen Margarinsäure gegeben hatte, die reine Palmitinsäure in Margarinsäure umgetauft werden? Mir schien es nöthig, den Namen beizubehalten, der zuerst der *reinen* Substanz beigelegt worden war. Ein Anderes wäre es gewesen, wenn diese reine Substanz noch keinen Namen gehabt hätte. Dann wäre es vernünftig gewesen, den Namen Margarinsäure auf sie zu übertragen. So aber würde die Geschichte unserer Kenntniss der fetten Säuren an Klarheit verlieren, wollte man willkürlich den Namen einer unreinen Substanz beibehalten, um dafür den einer reinen zu unterdrücken. Ich kann es daher nur für richtig halten, der Säure von der Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_4$ nach wie vor den Namen Palmitinsäure beizulegen.

Ich komme nun zu den Versuchen, welche bis jetzt Herr Hetzer mit dem Olivenöl angestellt hat. Er wendete dazu ein käufliches Oel an, dessen äussere Eigenschaften Unverdorbenheit nachwiesen. 2 Pfd. davon wurden *mit* ½ Pfund Kalihydrat, das vorher in Wasser gelöst war,

bis zu vollständiger Verseifung gekocht. Die verseifte Masse wurde mit kochendem Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure in der Kochhitze der fetten Säure abgeschieden. Die ganze Masse der so gewonnenen fetten Säure wurde nach dem Erkalten, wobei sie zu einer weichen krystallinisch-körnigen Masse erstarrte, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, und nun im geschmolzenen Zustande mit einem geringen Bruchtheil ihres Volums Alkohol gemischt. Das, was beim Erkalten sich in fester Form abschied, wurde abgepresst, nochmals in wenig heissem Alkohol gelöst, wieder abgepresst und dies so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden gemischt mit Ammoniak übersättigt und aus der Lösung die Säure durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Dieses Bleisalz ward zu ferneren Untersuchungen aufgehoben.

Jene durch Umkrystallisiren erhaltene Säure schmolz bei 62° C., erstarrte schuppig-krystallinisch und besass alle Eigenschaften der Palmitinsäure. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung änderte sich ihr Schmelzpunkt nicht. Um sich zu überzeugen, dass die gewonnene Substanz nicht ein Gemisch mehrerer Säuren war, löste Herr Hetzer sie in vielem heissen Alkohol, setzte eine zu ihrer vollkommenen Fällung ausreichende Menge einer alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia hinzu und schied den beim Erkalten entstehenden Niederschlag durch Filtriren und Abpressen von der Flüssigkeit. Der Niederschlag wurde mit vielem Wasser versetzt und dann mit Salzsäure in der Kochhitze zerlegt. Die dadurch erhaltene Säure verhielt sich ganz genau wie die zu dem Versuche verwendete. Namentlich lag ihr Schmelzpunkt bei 62° C. Aus der von dem Magnesianiederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Säure in folgender Weise wieder abgeschieden. Die alkoholische Lösung wurde ammoniakalisch gemacht und durch eine concentrirte wässrige Chlorbaryumlösung vollständig gefällt, der Niederschlag auf ein Filtrum gebracht, mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und nun nach Zusatz von vielem Wasser mit Salzsäure gekocht. Auch die hier

gewonnene Säure besass alle Eigenschaften der zu d Versuche verwendeten, namentlich denselben Schme punkt (62° C.).

Hiernach ist es Herrn Hetzer gelungen, chemisc reine Palmitinsäure aus dem Olivenöl zu gewinnen. Colle dagegen sagt ausdrücklich: „*Es gelang mir nicht, eine Sä von höherem Schmelzpunkt (als 60° C.) oder grösserem Kohle stoffgehalt* ($C_{32}H_{32}O_4$) *aus dem Olivenöl darzustellen.*“ Da ihm dies nicht gelang, kann nur dadurch veranlasst se dass er die Methode der Scheidung der fetten Säur nicht angewendet hat, welche von mir angegeben word ist. Herr Hetzer hat allerdings auch ohne diese Metho durch blosses Umkrystallisiren reine Palmitinsäure g wonnen, allein er hatte vor dem Umkrystallisiren die Ö säure nicht abgeschieden, was Collett gethan hat Ohne Zweifel ist dies die Ursache, dass diese weniger vo kommene Reinigungsmethode schon genügte, um d zweite feste fette Säure, welche der Palmitinsäure in d Säuren des Baumöls beigemischt ist (wahrscheinlich Ste rinsäure), vollkommen davon zu trennen. Diese blieb der Mischung von Alkohol und Oelsäure leichter gelö als in dem reinen Alkohol.

Dieses Resultat der Versuche des Herrn Hetzer b weist, dass der feste Theil des Olivenöls zum gross Theil wenigstens aus Palmitin besteht. Die ferneren V suche desselben werden, wie ich aus den Resultaten d Arbeit von Collett schliessen zu dürfen glaube, au das Vorkommen von Stearin darin darthun.

XX.

Notizen.

1) *Ueber drei gewichtige Massen Meteoreisen bei Tucson im Staat Sonora.*

Auf der Versammlung amerikanischer Naturforsch im Jahre 1851 machte ein Herr Dr. J. L. le Conte

Mittheilung von dem Vorkommen grosser Stücken Meteoreisen, dessen sich die Grobschmiede von Tuczon, einem Grenzstädtchen Sonora's nahe am Gila, zu Ambossen bedienten. Später schickte Herr Lieut. John G. Parke, nachdem er von seiner wissenschaftlichen Expedition in Sonora zurückgekehrt, ein Stück jenes Meteoriten, ungefähr 1 Unze schwer, an C. U. Shepard (Sillim. Americ. Journ. Vol. XVIII, No. 54, p. 369) mit folgenden Notizen:

„Die drei Massen wurden in einer Schlucht des Santa Rita Gebirges, ungefähr 25—30 Meilen südlich von Tuczon gefunden; zwei davon zeigte uns der Commandant, sie waren als Ambosse in Gebrauch. Eine liegt im Präsidialhaus, sie ähnelt einem Siegelring von ungeheuren Dimensionen, hat einen äussern Durchmesser von $3^1/_2$ und einen innern von 2 Fuss, ihr Gewicht ist nahezu 1200 Pfund. Die andere Masse liegt vor dem Haus des Alcalden, wiegt ungefähr 1000 Pfund und hat die für einen Amboss sehr passende Gestalt eines verlängerten Prismas; theilweis ist sie in den Erdboden gerammt, aber 2 Fuss lang ragt sie daraus hervor. Die dritte Masse, welche ich nicht gesehen, soll viel kleiner als die beiden andern sein. Der Grobschmied bemühte sich vergebens, einige Stücke abzuschlagen, aber das Metall war zu zäh und hart. Es giebt beim Schlag mit dem Hammer einen hellen fast glockenähnlichen Klang. Die Oberflächen waren abgerundet und gerostet und glichen einer Masse gefeinten Gusseisens, welches lange Zeit der Witterung ausgesetzt war. Da wo die Hammerschläge die Oberfläche des Ambosses trafen, ist dieselbe ganz polirt."

Die Untersuchung, welche der Verf. damit anstellte, gab folgendes Resultat: Das eine der Bruchstücke, ungefähr $^1/_4$ Unze schwer, zeigte die natürliche Aussenseite des Meteoriten und hatte keine besonders markirte Rinde, sondern einen starken Ueberzug von Eisenoxyd.

Die frischen Flächen zeigten Farbe und Glanz des weissen Gusseisens, aber nicht die Brüchigkeit und das körnige Gefüge; sie sind mit häufigen weissen Flecken regellos durchsetzt, welche von einem weissen Pulver herzurühren scheinen. Bei starkem Poliren verschwinden die

Flecken, aber während des Aetzens mit Säuren kommen sie wieder zum Vorschein und zwar besser umschrieben als vorher, meist abgerundet oder oval, bisweilen an den Rändern eingezackt.

Säuren wirken erst beim Erhitzen auf das Meteor-Eisen und dabei zeigt sich keine entschiedene krystallinische Structur; indessen darf man nicht sogleich auf das Gegentheil schliessen, da das zum Versuch dienende Stück in seiner Molekülarstructur stark verändert war durch die Gewalt, welche man beim Losbrechen desselben angewendet hatte.

Spec. Gew. = 6,6, deutet an, dass wie beim Atacama-Meteorit eine starke Beimengung erdiger Substanz vorhanden sei.

Schwefel konnte nicht entdeckt werden, aber die zur Untersuchung verwendete Menge war auch sehr gering.

Folgende bemerkenswerthe Erscheinung wurde bei der Behandlung des Tuczon-Eisens mit Königswasser beobachtet: ein weisses unlösliches Pulver hatte sich in beträchtlicher Menge ausgeschieden und zwischen demselben kleine eiförmige Körner eines milchweissen Minerals und gelegentlich auch andere eben so gestaltete, die vollkommen durchsichtig wie Hyalith waren; wieder andere waren an einer Seite milchig, an der andern durchsichtig. Daraus ist zu schliessen, dass auch das mehlige Pulver von derselben Natur sei, wie die Körner, und da das Ganze dem im Meteorstein von Bishopsville (Süd-Carolina) vorkommenden Mineral Chladnit sehr ähnlich war, so hält der Verf. es für Chladnit und findet für diese Annahme eine Bestätigung in dem Magnesiagehalt der sauren Lösung. Bestätigt sich dies, so kann man jenes Meteoreisen als zweite Art mit erdiger Beimengung neben das peridothaltige stellen und es *chladnitisches* Eisen nennen.

Die salpetersalzsaure Lösung wird durch Ammoniak im Ueberschuss tief blau, was einen starken Gehalt an Nickel verräth. (Ob er sich durch weitere Proben vom Nickelgehalt überzeugt hat, giebt der Verf. nicht an.

Die Red.)

2) *Analyse eines Meteorsteins.*

Von H. S. Ditten.

(Aus „Das chemische Laboratorium von Christiania etc.")

Der Meteorstein wurde von dem Finder, Ole Brynoldsen Dalsplads von Schie, Filial zu Krogstad's Kirchspiel in Akershuss Amt, mit folgender Aussage der Universität übergeben.

„Den 27. December 1848, Abends, bei wolkenlosem Himmel und etwas trüber Luft, hörte ich plötzlich ein sehr lautes Geräusch, wie ein hundert Sprengschüsse etwa, und bemerkte zugleich ein starkes Licht, welches, wie ich später hörte, gleichzeitig von vielen anderen Personen in derselben Gegend gesehen worden ist. Zwei Tage später fand ich zufällig auf dem Eis des in der Nähe befindlichen, zugefrorenen Flusses, vorliegenden Stein, welcher etwa $^1/_2$ Zoll in das Eis eingedrungen war, und es zeigte sich augenscheinlich, dass dies durch Schmelzung geschehen war. In südöstlicher Richtung von der Stelle, an welcher der Stein gefunden wurde, bemerkte ich zwei Eindrücke auf dem Eis; das eine Eck des Steins passte genau in die eine Vertiefung, während der andere Eindruck nur schwach war. Ich vermuthe, dass der Stein mehrmals auf dem Eise hüpfte, ehe er liegen blieb."

Der Stein hat die Grösse eines kleinen Kinderkopfs und wiegt 850 Gramm. Er ist äusserlich mit einer braunschwarzen, etwas glasartigen Rinde, von 1 Millimeter Dicke überzogen. Die innere Masse zeigt dagegen ein frischer Bruch von grauweisser Farbe und körniger Textur; sie ist mit einzelnen rostfarbigen Adern durchzogen, und überall zeigen sich kleine metallglänzende Körner eingesprengt, die an der Luft anlaufen. Die auf der Oberfläche des Steins befindlichen warzenförmigen Erhöhungen und Vertiefungen, so wie die dunkle glasartige Rinde weisen auf eine Schmelzung hin, während die körnige Beschaffenheit der inneren Masse, sowie die eckige Form des ganzen Steins anzeigt, dass die Hauptmasse des Steins nicht geschmolzen war.

Das spec. Gew. des Steins wurde an verschiedenen Stücken im Mittel zu 3,539 bestimmt.

Der Stein enthält sichtbar verschiedene Mineralien vermengt, welche sich theils mittelst des Magneten sondern theils durch das verschiedene Verhalten gegen Reagentien trennen und bestimmen liessen. Der Magnet zog aus der feingepulverten und geschlemmten Masse hauptsächlich *Nickeleisen* mit wenig mechanisch anhängenden Silicaten und Einfach-Schwefeleisen aus. Die von allen magnetischen Theilen befreite Masse wurde mit Salzsäure zersetzt, und dabei aus der Menge des entweichenden Schwefelwasserstoffs die Menge des Einfach-Schwefeleisens ermittelt; endlich die in Salzsäure gelösten Stoffe und die abgeschiedene Kieselsäure bestimmt; es blieb hierbei ein von Salzsäure unzersetzbares Silicat zurück, welches mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen wurde. Mittelst Flusssäure wurde die Abwesenheit bemerklicher Mengen von Alkalien nachgewiesen.

Zusammensetzung der einzelnen Mineralien:

Magnetischer Theil.	Mit Salzsäure zersetzbarer Theil.		Mit Salzsäure nicht zersetzbarer Theil.	
Fe 84,20	SiO_3	37,80	SiO_3	57,10
Ni 14,42	MgO	31,68	MgO	19,46
FeS 0,49	CaO	3,08	CaO	1,47
Silicate, nebst Spuren von Kobalt, Mangan, Kupfer und Zinn	FeO	27,44	Al_2O_3	5,62
		100,00	Fe_2O_3	14,72
	und Einfach-Schwefeleisen.		Chromeisen, Zinnstein	Spur.

Das mit Salzsäure zersetzbare Silicat lässt sich durch die Formel $3RO.SiO_3$ ausdrücken, und giebt sich somit als Olivin zu erkennen, während das durch Salzsäure nicht zersetzbare Silicat (welches frei von Eisenoxydul sich zeigte) nach der Formel $2R_2O_3.7RO.8SiO_3$ zusammengesetzt angenommen werden kann. Ich will mich hier nicht auf eine Berechnung einlassen, welche Mineralien möglicherweise sich in dem Meteorstein annehmen lassen. Die Abwesenheit von Kohlenstoff, Phosphor, Arsen und Zweifach-Schwefeleisen in dem Meteorstein wurde durch qualitative Versuche erwiesen.

Zum Schlusse stelle ich noch die quantitative Zusammensetzung des untersuchten Steins neben Berzelius's

Analyse eines in Blansko in Mähren im Jahr 1833 gefallenen Steins, die beide grosse Aehnlichkeit zeigen:

	Meteoreisen v. Dalsplads.	Meteoreisen v. Blansko.
Nickeleisen	8,22	17,15
Schwefeleisen	4,32	—
Magnesia-Eisenoxydulsilicat	49,00	42,67
Magnesia-, Eisen- und Thonerdesilicat	38,20	39,43
Chromeisenstein und Zinnstein	0,26	0,75
	100,00	100,00

3) *Anwendung von Wasserstoff oder Kohlensäure bei der Analyse von Mineralwässern.*

Um in Mineralwässern, die sowohl freien Schwefelwasserstoff, als auch lösliche Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden enthalten, den freien Schwefelwasserstoff für sich zu bestimmen, verdrängen W. B. und E. Rogers (Sillim. Journ. Vol. XVIII, No. 53. Sept. 1854. p. 213) denselben durch einen Strom von mittelst Kali gewaschenen Wasserstoffs und fangen ihn in einer ammoniakalischen Silbersalzlösung oder in alkalischer Lösung von arseniger Säure auf; Silbersalz wird namentlich vorgeschlagen, wenn die zu bestimmende Menge des Schwefelwasserstoffs sehr gering ist. Die Verf. haben sich durch directe Versuche überzeugt, dass aus 25 Cub.-Zoll des berühmten Blue-Lick-Wasser von Kentucky in $1^1/_2$ Stunden das Schwefelwasserstoffgas bis auf eine Spur ausgetrieben war, und dass Mengen von Schwefelwasserstoff, welche durch die sonst übliche Fällung des Mineralwassers selbst mittest eines Metallsalzes nicht mehr bestimmbar waren, durch jene Methode noch eine wägbare Menge Schwefelsilber gaben, wenn der Wasserstoffstrom ein Paar Stunden lang durchgeleitet war.

Vorausgesetzt, dass in einem Wasser freier Schwefelwasserstoff und die Schwefelmetalle der Alkalien, so wie des Calciums oder Magnesiums vorhanden sind, so verfahren die Verf. folgendermaassen:

1) in einem Volum des Wassers wird der Gesammtgehalt des Schwefels durch Kupferchlorid oder salpetersaures Silberoxyd bestimmt;

2) ein anderes Volum Wasser wird dem Wasserstoffstrom unterworfen und das Gas in ammoniakalische Silbersalzlösung geleitet; aus dem Schwefelsilber wird der Gehalt an freiem Schwefelwasserstoff berechnet.

3) Durch das so behandelte Volum Wasser wird unter fortdauerndem Kochen so lange Wasserstoffgas geleitet, bis das austretende Gas auf einer mit ammoniakalischer Silbersalzlösung befeuchteten Porcellanplatte keinen schwarzen Fleck mehr macht. Dabei zersetzen sich die Schwefelverbindungen des Calciums und Magnesiums.

4) In dem von der letzten Behandlung gebliebenen Rückstand, in welchem nur noch Schwefelalkalien vorhanden sind, werden letztere durch Kupferchlorid oder arsenige Säure zersetzt. Der Schwefelgehalt, der auf diese Weise ermittelt wird, und der des freien Schwefelwasserstoffs werden von dem Gesammtschwefelbetrag (aus No. 1) abgezogen und aus dem Verlust der an Calcium oder Magnesium gebundene Schwefel gefunden.

Wenn ein Wasser keine Schwefelmetalle der Alkalien oder alkalischen Erden enthält, so lässt sich sein Gehalt an freiem Schwefelwasserstoff noch leichter durch Verdrängung mittelst Kohlensäuregas ermitteln, welches durch Wasser vorher gewaschen ist. Denn 25 Cub.-Zoll des oben erwähnten Mineralwassers aus Kentucky verloren durch den Kohlensäurestrom ihren Schwefelwasserstoff in 20 Minuten bis auf eine Spur.

---

4) *Ueber ein Wolfram vom Harz.*

Ein Wolfram von Neuhaus Stollberg bei Stassberg (Strassberg?) ist von Petzold (Pogg. Ann. XCIII, p. 474) untersucht worden und folgendermaassen zusammengesetzt gefunden in 100 Th.:

W	76,57
Fe	18,98
Mn	4,90
Ca	0,70
Mg	Spur
	100,95

Diese Zahlen entsprechen der Formel $4\dot{F}e\ddot{W} + \dot{M}n\ddot{W}$, welche auch Schneider für das Wolfram von der Grube Glasebach bei Strassberg und von der Grube Pfaffenberg bei Neudorf im Harz aufgestellt hat (s. dies. Journ. XLIX, 333).

---

5) *Atakamit von Copiapo.*

Aus einem Bergwerk in der Nähe von Copiapo in Chili entnahm F. Field (*Quarterl. Journ. of the Chem. Soc. Oct.* 1854. *Vol. VII*, 3. *p.* 193) sehr schöne und reine Exemplare von Atakamit theils in geraden rhombischen Prismen, theils in sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Sie waren von tief smaragdgrüner Farbe, durchsichtig und sehr glänzend und gaben zerrieben ein blass apfelgrünes mattes Pulver. Härte 2,6. Spec. Gew. 4,25. Völlig in Ammoniak löslich, in Salzsäure und Salpetersäure ebenfalls ohne Aufbrausen. Verhalten vor dem Löthrohr bekannt. Vorkommen: zugleich mit Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk, blauem Schwefelkupfer, Fahlerz, Malachit und Kupferlasur.

Die Analyse des Atakamits lieferte folgendes Resultat:

Cl	14,94	15,01
Cu	56,46	56,24
$\dot{H}$	17,79	18,00
	89,19	89,25

Unter der Vorausetzung, dass 1 At. Cu mit 1 At. Cl vereinigt ist, befindet sich der Rest Kupfer im oxydirten Zustande und es berechnet sich dann die Zusammensetzung zu

CuCl	28,22	28,35
$\dot{C}u$	53,99	53,62
$\dot{H}$	17,79	18,00
	100,00	99,97

am nächsten entsprechend der Formel $CuCl + 3\dot{C}u + 5\dot{H}$, welche in 100 Th. verlangt

CuCl	29,04
$\dot{C}u$	51,49
$\dot{H}$	19,47

Die von dem Verf. gefundene Zusammensetzung würde also von der bisher bekannten Species im Wassergehalt abweichen, und es gäbe ausser dem von Berthier analysirten Mineral, welches der Formel $CuCl + 3\dot{C}u + 6\dot{H}$ entspricht, also der Field's am nächsten steht, noch das von Klaproth, Proust und J. Davy untersuchte von der Zusammensetzung $CuCl + 3\dot{C}u\dot{H}$, welche neuerlich von Ulex (s. dies. Journ. XLVIII, 186) bestätigt wurde. Ob es wirklich drei krystallisirte Mineralien $CuCl + 3\dot{C}u + 3\dot{H}$ do. $+ 5\dot{H}$ do. $+ 6\dot{H}$ giebt?

---

6) *Ueber das Kino.*

In einer vorläufigen Mittheilung (Ann. d. Chem. und Pharm. XCII, 101) giebt H. Eissfeldt die Resultate seiner Untersuchung über die beiden in Deutschland am meisten käuflichen Sorten Kino, *Kino malabricum* und *K. bengalense* (Butea-Gummi). Beide liefern einen in Aether löslichen krystallisirbaren und sublimirbaren Stoff, der in reichlicherer Menge aus dem wässrigen Produkt der trocknen Destillation durch Eindampfen und Sublimiren nach Mohr's Methode gewonnen wurde und sich als *Brenzcatechin* auswies. Alle Eigenschaften und die Analyse der Substanz wie des Bleisalzes wiesen die Identität nach, die Formel ergab sich zu $C_6H_3O_2$ und im Bleisalz $C_6H_2O + \dot{P}b$.

Im malabrischen Kino war das Brenzcatechin fertig gebildet vorhanden, während aus dem Butea-Gummi durch Aether nichts ausgezogen werden konnte. Es ist daher wahrscheinlich, dass ersteres bei seiner Bereitung schon einer ziemlich hohen Temperatur ausgesetzt gewesen.

Die Eigenschaften des Brenzcatechins waren im Allgemeinen die bekannten schon von Zwenger angegebenen, nur hat sich bei Angabe des Schmelzpunktes ein Fehler eingeschlichen, indem derselbe nicht 126°, sondern 116° sein sollte, der Verf. fand denselben = 111—112° C. Die Substanz verdunstet aber schon bei gewöhnlicher Tempera-

tur, wiewohl sehr langsam. Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure, Eisenchlorid verursacht in concentrirter Lösung einen schwarzen Niederschlag, in verdünnter eine grüne Färbung, die sich bei Zusatz von Ammoniak in schönes Dunkelroth verwandelt. Essigsaures Bleioxyd bildet einen in Wasser wenig, in Essigsäure leicht löslichen weissen Niederschlag, essigsaures Kupferoxyd in neutraler Lösung keinen, in ammoniakalischer einen schwarzen Niederschlag. $\dot{A}g\ddot{N}$, $PtCl_2$ und $AuCl_3$ werden theilweis reducirt.

Kinogerbsäure konnte der Verf. weder nach Berzelius' noch nach Gerding's Methode erhalten und er vermuthet, dass vielleicht schon bei der Bereitung des Kino dieselbe zerstört worden sei.

Die Frage über Identität des Brenzcatechins mit der Brenzmoringerbsäure hat der Verfasser bejahend entschieden. Die leichten Differenzen, welche sich nach Wagner's letzten Mittheilungen noch zwischen den beiden Körpern zeigten, liessen sich durch gehöriges Trocknen der Brenzmoringerbsäure beseitigen. Die letztere wurde auf folgende Art gewonnen: Der zur Trockne gedampfte wässrige Auszug des Gelbholzes, der trocknen Destillation unterworfen, gab ein nach Ammoniak riechendes Destillat welches mit $\dot{P}b\bar{A}$ gefällt wurde; der Bleiniederschlag, durch HS zersetzt, lieferte beim Verdampfen der Lösung Krystalle, die, in der oben angedeuteten Weise sublimirt, bei 100° anfangs, später nach Pressen zwischen Papier und Trocknen über Schwefelsäure bei 111°—112° C. schmolzen. Die Bleiverbindung enthielt 70,34 p. C. (berechnet 70,83) und entsprach der Formel $\dot{P}bC_6H_2O$.

Das Brenzcatechin lässt sich leichter aus Kino als aus Catechu darstellen, da es aus ersterem durch einmalige—zweimalige Sublimation rein wird.

Auch die Wurzeln von *Krameria triandra*, *Tormentilla erecta*, *Polygonum bistorta*, welche eisengrünenden Gerbstoff enthalten, geben bei der trocknen Destillation Krystalle oder doch die Reactionen des Brenzcatechins.

7) *Die Grubengase von Bexbach,*

welche in einzelnen Wandlöchern abgebauter Stollen der Gruben bei Bexbach constant und in reichlicher Menge ausströmen, wurden von Keller (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 74) analysirt, indem er sie mit Kupferoxyd verbrannte, nachdem sie zuvor durch mehrere URöhren, die mit Schwefelsäure getränkten Bimstein und Chlorcalcium gefüllt, gegangen waren. Die etwa beigemengte Kohlensäure wurde durch eine mit Kalilauge getränkten Bimstein enthaltende URöhre entfernt. Das Gas war in Flaschen über Wasser aufgefangen und wurde aus diesen mittelst eines Aspirators durch die Verbrennungsröhre geleitet.

Auf Beimengungen wie atmosphärische Luft, Stickgas u. s. w. hat der Verf. nicht geprüft.

Die Resultate der Analysen waren, dass die Relation des Kohlenstoffs zum Wasserstoff wie im Grubengas war. Es wurden gefunden in:

I. 0,695 $\ddot{C}$ = 0,189 C = 75 p. C.
0,571 $\dot{H}$ = 0,063 H = 25 „
II. 0,851 $\ddot{C}$ = 0,232 C = 75,08 p. C.
0,693 $\dot{H}$ = 0,077 H = 25,01 „

---

8) *Das Vorkommen des Quecksilbers in der Lüneburger Haide,*

(dies. Journ. LXII, 1) hat sich als ein sehr beschränktes herausgestellt. Nach einer Notiz des Bergmeister Hartleben (N. Jahrb. f. Mineralogie von Leonhard und Bronn. Jahrg. 1854, 5. Heft) fand sich das Quecksilber nur in einer Ausdehnung von 9 Quadratfuss in einem Gemenge von Thon, Sand, Granit-Gruss u. s. w. Der ganze Quecksilber enthaltende Körper umfasste nicht mehr als 25 Cubikfuss und die ganze Menge des aufgefundenen Quecksilbers mag 20—25 Pfund betragen haben.

Wahrscheinlich hat eine gleich andern fremden Geschieben an den Fundort geführte sehr quecksilberreiche Sandsteinmasse dort ihre Auflösung erlitten, so dass das Quecksilber sich in der aufgelösten Sandmasse vereinigte und um dasselbe sich später der blasige Ueberzug von Hornerz bildete.

XXI.

Ueber den Einfluss verschiedener Salze auf die Entwickelung der Zuckerrübe.

Von

Dr. G. Herth.

Die grosse Bedeutung, welche die Runkelrübe sowohl in industrieller als landwirthschaftlicher Beziehung erreicht hat, muss das Interesse des landwirthschaftlichen Chemikers um so mehr in Anspruch nehmen, als die Rübencultur gegenüber den bereits in der Rübenzucker- und Alkoholfabrikation gelösten technischen Schwierigkeiten, noch eines jeden rationellen Verfahrens entbehrt, und doch werden diese so wichtigen Industriezweige so lange in ihrer Existenz bedroht und gefährdet sein, als die Rüben-Cultur einer wissenschaftlichen Grundlage entbehrt.

Mit der Beantwortung der Frage: Welchen Einfluss üben die Bodenbeschaffenheit, die verschiedenen Düngungsmittel, das Klima, die Aufbewahrungsart etc. auf die chemische Beschaffenheit der Rüben aus, wird auch die Frage beantwortet sein, ob diese beiden jungen, aber bereits mächtig dastehenden Industriezweige eine Zukunft haben oder nicht.

Ich habe daher in Nachstehendem die Frage zu beantworten versucht: Welchen Einfluss die verschiedenen Salze (als Düngungsmittel) auf die Erträge und auf die chemische Beschaffenheit, besonders den Zucker- und Stickstoffgehalt der Rüben ausüben.

Das Versuchsfeld war ein thonhaltiger humusreicher Sandboden, welcher im vorhergehenden Jahre ohne Dünger mit Tabak bestellt, nun ohne allen Dünger zur Aufnahme der Rübenpflanzen hergerichtet wurde.

Die Versuchsbeete I. bis XIII. zerfielen jedes in kleinere Abtheilungen von je 16 Q.-Fuss, um nicht allein den Einfluss der verschiedenen Salze, sondern auch den Einfluss der verschiedenen *Quantitäten* der aufgebrachten Salze

ermitteln zu können. Die einzelnen Abtheilungen wurden durch 1 Fuss breite festgestampfte Rinnen von einander getrennt.

Die Pflanzen (weisse schlesische Rübe) wurden aus dem hiesigen landwirthschaftlichen Garten bezogen und Anfang Juni auf je 16 Q.-Fuss 8 Pflanzen gesetzt.

Die zu den Versuchen dienenden Salze wurden bei 100° getrocknet und gleichförmig auf das ganze Versuchsbeet ausgestreut mit dem Boden vermischt.

Mit Ausnahme der mit Kochsalz gedüngten Pflanzen (welche anfangs zu leiden schienen, sich aber sehr bald wieder erholten) ging die Vegetation so normal von Statten, wie es bei dem, viele Monate hindurch anhaltenden regnerischen Wetter nur immer zu erwarten war.

Unter allen zeichneten sich die mit Ammoniaksalzen, kohlensaurem Kali, Kali und Natron-Salpeter gedüngten Pflanzen durch ihre Ueppigkeit und sattgrüne Farbe der Blätter aus.

Mit der Ernte musste (wegen eintretender Fröste) schon am 24. October begonnen werden. Die lockere Beschaffenheit des Bodens liess die Rüben sehr leicht mit der Hand herausziehen.

Die Rüben, an der Blattbasis von den Blättern befreit, wurden gewaschen, abgetrocknet und sogleich gewogen, ergaben folgende Erträge:

		Auf 16 Q.-Fuss.		Auf 1 Bad. Morgen berechnet.		
	No. d. Versuchsbeetes.	Gewicht des aufgebrachten Salzes.	Ertrag.	Gewicht des aufgebrachten Salzes.	Ertrag.	Bemerkungen.
		Grm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	
I. Kalisalpeter:	1	0	2,750	0	6875	sehr schön
	2	5	3,120	12,5	7800	do.
	3	10	3,570	25	8925	do.
	4	20	4,120	50	1,0300	do.
	5	30	3,740	75	9350	do.
	6	40	3,750	100	9375	do.
	7	60	3,998	150	9995	do.

No. d. Versuchsbeetes.	Auf 16 Q.-Fuss. Gewicht des aufgebrachten Salzes.	Auf 16 Q.-Fuss. Ertrag.	Auf 1 Bad. Morgen berechnet. Gewicht des aufgebrachten Salzes.	Auf 1 Bad. Morgen berechnet. Ertrag.	Bemerkungen.
	Grm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	
1	0	2,750	0	6875	schön
2	10	2,374	25	5935	etwas hell
3	20	3,642	50	9105	schön
4	40	3,751	100	9377	do.
5	50	3,512	125	8780	do.
6	60	3,256	150	8140	do.
1	0	3,786	0	9465	schön
2	10	3,140	25	7850	do.
3	15	4,250	37	1,0625	do.
4	30	4,506	75	1,1265	do.
5	50	5,106	125	1,2762	do.
6	60	5,610	150	1,4025	do.
1	0	2,560	0	6400	etwas holzig
2	5	3,254	12,5	8135	do.
3	10	3,120	25,5	7800	do.
4	20	2,501	50	6252	do.
5	40	3,233	100	8082	do.
6	80	3,507	200	8765	do.
1	0	2,258	0	5645	holzig
2	10	2,510	25	6275	do.
3	15	2,161	37	5402	do.
4	30	2,120	75	5300	do.
5	50	2,527	120	6317	do.
6	60	3,019	125	7547	do.
1	0	2,512	0	6280	schön
2	5	2,750	12	6875	do.
3	10	3,256	25	8140	do.
4	15	2,320	37	5800	etwas hell
5	25	3,561	63	8902	do.
6	40	3,214	100	8035	do.
1	0	3,250	0	8125	schön
2	5	4,375	12	1,0937	do.
3	10	3,736	25	9340	do.
4	15	4,562	37	1,1405	do.
5	25	3,267	63	8167	do.
1	0	4,210	0	1,0525	sehr schön
2	20	5,563	50	1,3907	do.
3	30	4,965	75	1,2412	do.
4	40	5,114	100	1,2785	do.
5	60	6,031	150	1,5077	do.

	No. d. Versuchs-Beetes.	Auf 16 Q.-Fuss. Gewicht des aufgebrachten Salzes.	Auf 16 Q.-Fuss. Ertrag.	Auf 1 Bad. Morgen berechnet. Gewicht des aufgebrachten Salzes.	Auf 1 Bad. Morgen berechnet. Ertrag.	Bemerkungen.
		Grm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	
IX. Pottasche	1	0	3,000	0	7500	sehr schön
	2	10	4,563	25	1,1407	do.
	3	20	6,010	50	1,5025	do.
	4	30	6,206	75	1,5515	do.
	5	40	8,533	100	2,1332	do.
X. Gebrannte Knochen.	1	0	4,512	0	1,1280	etwas holzig
	2	10	3,251	25	8127	do.
	3	15	4,513	37	1,1282	do.
	4	20	3,500	50	8750	do.
	5	30	4,893	75	1,2232	do.
XI. Gebrannter Kalk.	1	0	3,536	0	8840	do.
	2	10	5,573	25	1,3932	do.
	3	40	6,528	100	1,6320	do.
	4	60	6,010	150	1,5027	do.
	5	100	5,536	300	1,3840	do.
XII. Gyps.	1	0	2,356	0	5890	do.
	2	10	2,783	25	6957	do.
	3	40	4,573	100	1,1432	do.
	4	60	4,752	150	1,1880	do.
	5	100	4,366	300	1,0915	do.
XIII. Ammoniakalischer Dünger.	1	gleiche Mengen	3,564		8910	sehr schön
	2		3,851		9620	do.
	3		4,523		1,1309	do.
	4		4,316		1,0790	do.

Die grossen Schwankungen in den ungedüngten Beeten liegen theils in der Natur der Rüben, theils mag ihnen auch durch Ueberschwemmungen von den Salzen der benachbarten Beete zugeführt worden sein, wohin auch die nachfolgende quantitative Analyse deutet.

Um nun den Einfluss der so verschiedenen Salze auf die chemische Beschaffenheit der Rüben zu untersuchen, wurden zur Analyse möglichst gleich grosse Rüben ausgesucht und von diesen ein Querschnitt des mittleren Rübentheils zur Untersuchung verwendet.

Was die Versuchsmethode angeht, so wurde bei allen der gleiche Gang eingehalten.

Zur Bestimmung des Wassers wurden die Rüben in lange dünne Scheiben geschnitten und an Fäden frei hängend zuerst in einem geheizten Raum, und dann erst in mit Deckel versehenen Porcellanschalen bei 100° im Wasserbad getrocknet. Das Trocknen geht auf diese Weise sehr rasch, und die Rübenscheiben behalten ihre weisse Farbe. Das Einäschern geschah im Platintiegel.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes wurde nach vielen andern versuchten Methoden auf folgende Weise ausgeführt.

Ohngefähr 50 bis 100 Grm. Rüben wurden auf dem Reibeisen zerrieben und nun mit dem 6fachen Gewichte schwefelsäurehaltigen Wassers eine halbe Stunde hindurch gekocht, und nach dem Erkalten der so verdünnte Rübenbrei in einem $1^1/_2$ Fuss langen länglichen, unten mit einem Baumwollenpfropf versehenen Retortenvorstoss filtrirt und so lange ausgewaschen, bis eine abfiltrirte Probe auf Kupfertartrat nicht mehr reagirte, was gewöhnlich nach 3- bis 4-maligem Aufgiessen mit frischem Wasser der Fall ist. Dieses so erhaltene Filtrat kann, obwohl immer etwas opalisirend, ohne weitere Klärung zur Zuckerbestimmung mittels der Fehling'schen Kupferlösung benutzt werden.

Diese Methode, für grössere Versuchsreihen besonders geeignet, liefert bei nur einiger Vorsicht die genauesten Resultate. Nur darf die Kupferlösung bei ihrem Gebrauch nicht allzusehr verdünnt werden; noch weniger darf man sich durch das scheinbare Entfärbtsein der Flüssigkeit verleiten lassen, die völlige Reduction des Kupferoxyd annehmen zu wollen. Der Punkt, wo alles Kupferoxyd reducirt ist, kann durch das Auge eines Geübten wohl annähernd, nie aber auf 1 bis $^1/_2$ p. C. bestimmt werden. Sehr leicht und mit grosser Schärfe findet man den Punkt der vollkommenen Reducirung des Kupferoxyd mittelst Kaliumeisencyanür, indem man zu der, durch ein doppeltes Filter filtrirten alkalischen Probe einen Tropfen einer sehr verdünnten Kaliumeisencyanürlösung setzt, und nun nach

dem Umschütteln einige Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäure ganz ruhig an den Wandungen des Probeglases hinabfliessen lässt, so dass die specifisch leichtere Salzsäure über die Probeflüssigkeit zu stehen kommt. Auf diese Weise wird sich auch die geringste Kupfermenge sogleich an den Berührungspunkten der beiden Flüssigkeiten durch die charakteristische rothbraune Farbe zu erkennen geben.

Säuert man die alkalische Lösung vor dem Zusatz von Kaliumeisencyanür an, so macht ein Tropfen Säure zu viel oder zu wenig die Reaction undeutlich oder gar nicht entstehen.

Die Bestimmung des Stickstoffs wurde nach der Methode von Peligot ausgeführt.

Die Bestimmung der Holzfaser und Pectin aus der Differenz berechnet.

Analytische Belege.

I. Kalisalpeter.

No. 1. 26,10 Grm. frische Substanz gaben bei 100° getrocknet 3,164 Grm. trockne Substanz = 0,320 Grm. Asche.

1,045 Grm. trockne Substanz gaben 0,0346 NH_3 = 0,0285 Grm. Stickstoff.

No. 2. 26,61 Grm. fr. Sbstz. gaben 4,290 tr. Sbstz. = 0,315 Grm. Asche.

0,935 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0300 NH_3 = 0,0247 Grm. Stickstoff.

No. 3. 32,38 Grm. fr. Sbstz. gaben 4,712 tr. Sbstz. = 0,438 Grm. Asche.

1,016 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0395 NH_3 = 0,0325 Grm. Stickstoff.

No. 4. 32,70 Grm. fr. Sbstz. gaben 4,810 tr. Sbstz. = 0,366 Grm. Asche.

0,690 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0236 NH_3 = 0,0194 Grm. Stickstoff.

No. 5. 21,42 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,080 tr. Sbstz. = 0,250 Grm. Asche.

0,740 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0306 NH_3 = 0,0252 Grm. Stickstoff.

No. 6. 25,90 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,990 tr. Sbstz. = 0,310 Grm. Asche.

II. Holzasche.

No. 1. 24,12 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,480 tr. Sbstz. = 0,360 Grm. Asche.

0,545 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0268 NH_3 = 0,0221 Grm. Stickstoff.

2. 20,28 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,280 tr. Sbstz. = 0,285 Grm. Asche.

0,875 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0331 NH_3 = 0,0272 Grm. Stickstoff.

3. 20,61 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,850 tr. Sbstz. = 0,294 Grm. Asche.

0,580 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0226 NH_3 = 0,0168 Grm. Stickstoff.

4. 20,54 Grm. fr. Sbst. gaben 2,780 tr. Sbstz. = 0,260 Grm. Asche.

0,530 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0204 NH_3 = 0,0168 Grm. Stickstoff.

5. 17,90 Grm. fr. Sbstz. gaben 1,980 tr. Sbstz. = 0,260 Grm. Asche.

0,550 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0299 NH_3 = 0,0246 Grm. Stickstoff.

6. 24,45 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,580 tr. Sbstz. = 0,387 Grm. Asche.

0,513 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0255 NH_3 = 0,0210 Grm. Stickstoff.

III. Chlorammonium.

1. 20,56 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,240 tr. Sbstz. = 0,219 Grm. Asche.

0,655 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0268 NH_3 = 0,0221 Grm. Stickstoff.

2. 21,96 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,413 tr. Sbstz. = 0,300 Grm. Asche.

0,573 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0140 NH_3 = 0,0116 Grm. Stickstoff.

No. 3. 21,12 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,983 tr. Sbstz. = 0,312 Grm. Asche.

1,233 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0446 NH_3 = 0,0367 Grm. Stickstoff.

No. 4. 25,50 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,799 tr. Sbstz. = 0,330 Grm. Asche.

1,038 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0383 NH_3 = 0,0315 Grm. Stickstoff.

No. 5. 22,38 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,986 tr. Sbstz. = 0,354 Grm. Asche.

1,080 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0395 NH_3 = 0,0325 Grm. Stickstoff.

No. 6. 22,86 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,123 tr. Sbstz. = 0,327 Grm. Asche.

1,020 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,395 NH_3 = 0,0325 Grm. Stickstoff.

IV. Kochsalz.

No. 1. 19,50 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,865 tr. Sbstz. = 0,180 Grm. Asche.

1,105 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0299 NH_3 = 0,0246 Grm. Stickstoff.

No. 2. 23,73 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,255 tr. Sbstz. = 0,345 Grm. Asche.

1,470 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0497 NH_3 = 0,0404 Grm. Stickstoff.

No. 3. 19,68 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,754 tr. Sbstz. = 0,210 Grm. Asche.

1,395 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0462 NH_3 = 0,0380 Grm. Stickstoff.

No. 4. 27,40 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,240 tr. Sbstz. = 0,408 Grm. Asche.

0,950 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0470 NH_3 = 0,0387 Grm. Stickstoff.

No. 5. Fehlt.

No. 6. 19,35 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,019 tr. Sbstz. = 0,309 Grm. Asche.

V. Soda.

No. 1. 15,92 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,286 tr. Sbstz. = 0,225 Grm. Asche.
0,966 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0396 NH_3 = 0,0326 Grm. Stickstoff.

No. 2. Fehlt.

No. 3. 20,31 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,123 tr. Sbstz. = 0,288 Grm. Asche.
1,080 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0351 NH_3 = 0,0288 Grm. Stickstoff.

No. 4. 23,04 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,916 tr. Sbstz. = 0,363 Grm. Asche.
1,093 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0299 NH_3 = 0,0246 Grm. Stickstoff.

No. 5. 24,75 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,145 tr. Sbstz. = 0,390 Grm. Asche.
0,805 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0332 NH_3 = 0,0273 Grm. Stickstoff.

No. 6. 25,03 Grm. fr. Sbstz. gaben 4,050 tr. Sbstz. = 0,285 Grm. Asche.
0,760 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0312 NH_3 = 0,0257 Grm. Stickstoff.

VI. Schwefelsaures Ammoniak.

No. 1. 19,48 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,824 tr. Sbstz. = 0,204 Grm. Asche.
0,961 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0268 NH_3 = 0,0223 Grm. Stickstoff.

No. 2. 22,52 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,884 tr. Sbstz. = 0,252 Grm. Asche.
0,880 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0363 NH_3 = 0,0299 Grm. Stickstoff.

No, 3. 21,74 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,060 tr. Sbstz. = 0,264 Grm. Asche.
1,010 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,373 NH_3 = 0,0307 Grm. Stickstoff.

No. 4. 16,68 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,080 tr. Sbstz. = 0,272 Grm. Asche.

1,480 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0523 NH_3 = 0,0430 Grm. Stickstoff.

No. 5. 27,28 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,608 tr. Sbstz. = 0,440 Grm. Asche.

0,965 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0427 NH_3 = 0,0351 Grm. Stickstoff.

VII. Kohlensaures Ammoniak.

No. 1. 24,52 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,140 tr. Sbstz. = 0,266 Grm. Asche.

0,722 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0331 NH_3 = 0,0272 Grm. Stickstoff.

No. 2. 21,54 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,724 tr. Sbstz. = 0,320 Grm. Asche.

0,795 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0332 NH_3 = 0,0273 Grm. Stickstoff.

No. 3. 24,08 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,044 tr. Sbstz. = 0,380 Grm. Asche.

0,885 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0427 NH_3 = 0,0351 Grm. Stickstoff.

No. 4. 20,68 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,868 tr. Sbstz. = 0,312 Grm. Asche.

1,370 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0468 NH_3 = 0,0385 Grm. Stickstoff.

No. 5. 20,72 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,380 tr. Sbstz. = 0,300 Grm. Asche.

1,230 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0429 NH_3 = 0,0353 Grm. Stickstoff.

VIII. Natronsalpeter.

No. 1. 19,98 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,360 tr. Sbstz. = 0,249 Grm. Asche.

1,060 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0427 NH_3 = 0,0351 Grm. Stickstoff.

No. 2. 25,00 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,800 tr. Sbstz. = 0,320 Grm. Asche.

1,215 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0455 NH_3 = 0,0374 Grm. Stickstoff.

No. 3. 20,37 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,880 tr. Sbstz. = 0,279 Grm. Asche.
1,491 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0427 NH_3 = 0,0351 Grm. Stickstoff.

No. 4. 31,64 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,800 tr. Sbstz. = 0,384 Grm. Asche.
1,182 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0394 NH_3 = 0,0324 Grm. Stickstoff.

No. 5. 24,92 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,740 tr. Sbstz. = 0,260 Grm. Asche.
1,200 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0331 NH_3 = 0,0272 Grm. Stickstoff.

IX. *Pottasche.*

No. 1. 31,08 Grm. fr. Sbstz. gaben 4,400 tr. Sbstz. = 0,268 Grm. Asche.
1,372 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0466 NH_3 = 0,0383 Grm. Stickstoff.

No. 2. 27,28 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,804 tr. Sbstz. = 0,276 Grm. Asche.
1,020 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0331 NH_3 = 0,0272 Grm. Stickstoff.

No. 3. 31,88 Grm. fr. Sbstz. gaben 5,004 tr. Sbstz. = 0,440 Grm. Asche.
1,095 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0342 NH_3 = 0,0281 Grm. Stickstoff.

No. 4. 35,96 Grm. fr. Sbstz. gaben 5,660 tr. Sbstz. = 0,442 Grm. Asche.
1,370 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0465 NH_3 = 0,0383 Grm. Stickstoff.

No. 5. 34,87 Grm. fr. Sbstz. gaben 5,524 tr. Sbstz. = 0,448 Grm. Asche.
1,371 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0395 NH_3 = 0,0325 Grm. Stickstoff.

X. *Knochen.*

No. 1. 22,11 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,524 tr. Sbstz. = 0,244 Grm. Asche.

1,071 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0331 NH_3 = 0,0272 Grm. Stickstoff.

No. 2. 27,84 Grm. fr. Sbstz. gaben 4,440 tr. Sbstz. = 0,420 Grm. Asche.

0,945 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0268 NH_3 = 0,0221 Grm. Stickstoff.

No. 3. 38,88 Grm. fr. Sbstz. gaben 4,120 tr. Sbstz. = 0,540 Grm. Asche.

0,936 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0265 NH_3 = 0,0218 Grm. Stickstoff.

No. 4. 27,52 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,700 tr. Sbstz. = 0,340 Grm. Asche.

10,52 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0329 NH_3 = 0,0276 Grm. Stickstoff.

No. 5. 22,76 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,484 tr. Sbstz. = 0,280 Grm. Asche.

1,035 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0236 NH_3 = 0,0194 Grm. Stickstoff.

XI. Kalk.

No. 1. 17,90 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,203 tr. Sbstz. = 0,231 Grm. Asche.

No. 2. 23,68 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,860 tr. Sbstz. = 0,360 Grm. Asche.

0,897 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0236 NH_3 = 0,0194 Grm. Stickstoff.

No. 3. 24,48 Grm. fr. Sbstz. gaben 3,204 tr. Sbstz. = 0,380 Grm. Asche.

0,812 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0204 NH_3 = 0,0168 Grm. Stickstoff.

No. 4. 29,98 Grm. fr. Sbstz. gaben 4,140 tr. Sbstz. = 0,384 Grm. Asche.

0,708 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0191 NH_3 = 0,0157 Grm. Stickstoff.

No. 5. 25,64 Grm. fr. Sbstz. gaben 2,888 tr. Sbstz. = 0,364 Grm. Asche.

0,855 Grm. tr. Sbstz. gaben 0,0204 NH_3 = 0,0168

XII. Gyps.

No. 1. Fehlt.

No. 2. **24,28** Grm. fr. Sbstz. gaben **3,364** tr. Sbstz. = **0,280** Grm. Asche.
0,930 Grm. tr. Sbstz. gaben **0,0195** NH_3 = **0,0160** Grm. Stickstoff.

No. 3. **16,98** Grm. fr. Sbstz. gaben **2,586** tr. Sbstz. = **0,207** Grm. Asche.
0,957 Grm. tr. Sbstz. gaben **0,0186** NH_3 = **0,0162** Grm. Stickstoff.

No. 4. **31,20** Grm. fr. Sbstz. gaben **4,361** tr. Sbstz. = **0,367** Grm. Asche.
1,167 Grm. tr. Sbstz. gaben **0,0195** NH_3 = **0,0161** Grm. Stickstoff.

No. 5. **22,35** Grm. fr. Sbstz. gaben **3,423** tr. Sbstz. = **0,189** Grm. Asche.
1,290 Grm. tr. Sbstz. gaben **0,0280** NH_3 = **0,0230** Grm. Stickstoff.

XIII. Animalischer Dünger.

No. 1. **17,03** Grm. fr. Sbstz. gaben **2,325** tr. Sbstz. = **0,210** Grm. Asche.
0,813 Grm. tr. Sbstz. gaben **0,0299** NH_3 = **0,0246** Grm. Stickstoff.

No. 2. **15,15** Grm. fr. Sbstz. gaben **2,493** tr. Sbstz. = **0,228** Grm. Asche.
0,813 Grm. tr. Sbstz. gaben **0,0292** NH_3 = **0,0245** Grm. Stickstoff.

No. 3. **24,28** Grm. fr. Sbstz. gaben **4,240** tr. Sbstz. = **0,204** Grm. Asche.
0,734 Grm. tr. Sbstz. gaben **0,0280** NH_3 = **0,0236** Grm. Stickstoff.

No. 4. **28,80** Grm. fr. Sbstz. gaben **3,456** tr. Sbstz. = **0,426** Grm. Asche.
0,960 Grm. tr. Sbstz. gaben **0,312** NH_3 = **0,0257** Grm. Stickstoff.

Aus diesen Ergebnissen berechnet sich die Zusammensetzung der frischen Rüben auf 100 Theile:

	No. der Versuchsbeete.	Wasser.	Trockne Substanz.	Zucker.	Stickstoffgehalt.	Daraus berechnetes Albuminat.	Pectin und Zellenstoff.	Asche.
I. Kalisalpeter.	1	87,87	12,13	6,38	0,331	2,206	2,318	1,226
	2	87,26	12,74	6,63	0,336	2,240	2,706	1,164
	3	85,44	14,56	6,52	0,479	3,201	3,487	1,352
	4	85,22	14,78	6,13	0,415	2,753	3,707	1,119
	5	85,62	14,38	6,57	0,489	3,260	3,382	1,168
	6	88,46	11,54	4,01	0,383	2,553	3,781	1,196
II. Holzasche.	1	85,57	14,43	7,87	0,460	3,066	2,002	1,492
	2	88,75	11,25	6,10	0,349	2,326	1,419	1,405
	3	86,17	13,83	7,00	0,400	3,312	2,092	1,426
	4	86,46	13,54	7,12	0,428	2,786	2,369	1,265
	5	88,93	11,07	5,10	0,494	3,293	1,225	1,452
	6	89,44	10,56	5,04	0,423	2,820	1,118	1,582
III. Chlorammonium.	1	84,24	15,76	6,05	0,533	3,553	5,093	1,064
	2	84,45	15,55	6,87	0,296	1,973	5,551	1,366
	3	85,87	14,13	7,13	0,420	2,800	2,723	1,477
	4	85,15	14,85	6,01	0,450	3,000	4,551	1,289
	5	86,65	13,35	6,56	0,401	2,673	2,545	1,582
	6	86,33	13,67	6,49	0,435	2,900	2,850	1,430
IV. Kochsalz.	1	85,30	14,70	7,12	0,327	2,180	4,477	0,923
	2	86,29	13,71	5,18	0,372	2,479	4,598	1,453
	3	86,00	14,00	4,84	0,381	2,540	5,553	1,067
	4	91,82	8,18	3,10	0,333	2,219	1,372	1,489
	5	fehlt.	—	—	—	—	—	—
	6	89,56	10,44	3,23	fehlt.	—	—	1,593
V. Soda.	1	85,64	14,36	7,28	0,488	3,253	2,414	1,413
	2	fehlt.	—	—	—	—	—	—
	3	89,55	10,45	4,00	0,278	1,853	3,180	1,417
	4	87,30	12,70	4,93	0,284	1,893	4,303	1,574
	5	91,33	8,67	3,19	0,285	1,900	2,045	1,535
	6	83,81	16,19	6,63	0,549	3,660	4,762	1,138
VI. Schwefelsaures Ammoniak.	1	80,36	19,64	7,12	0,451	3,007	8,466	1,047
	2	82,74	17,26	7,51	0,586	3,908	4,679	1,163
	3	85,92	14,08	6,12	0,415	3,326	3,420	1,214
	4	81,53	18,47	6,19	0,536	3,576	7,074	1,630
	5	86,77	13,23	5,13	0,481	3,122	3,366	1,612
I. Kohlsaures Ammoniak.	1	87,19	12,81	5,38	0,482	3,213	3,133	1,084
	2	87,91	12,09	5,14	0,415	2,766	2,688	1,486
	3	87,77	12,23	5,19	0,485	3,233	2,229	1,578
	4	86,17	13,83	6,63	0,388	2,587	3,105	1,508
	5	83,68	16,32	9,47	0,467	2,353	4,050	1,447

	No. der Versuchsbeete.	Wasser.	Trockne Substanz.	Zucker.	Stickstoffgehalt.	Daraus berechnetes Albuminat.	Pectin und Zellenstoff.	Asche.
VIII. Natronsalpeter.	1	83,18	16,82	9,01	0,572	3,812	2,752	1,246
	2	84,80	15,20	8,10	0,467	3,113	2,707	1,280
	3	85,86	14,14	7,07	0,333	2,220	3,481	1,369
	4	87,99	12,01	6,20	0,329	2,193	2,404	1,213
	5	84,99	15,01	8,93	0,340	2,266	2,771	1,043
IX. Pottasche.	1	85,84	14,16	7,12	0,395	2,633	3,545	0,862
	2	86,05	13,95	7,25	0,371	2,473	3,216	1,011
	3	84,30	15,70	9,20	0,403	2,686	2,434	1,380
	4	84,26	15,74	9,56	0,396	2,640	2,311	1,229
	5	84,15	15,85	7,41	0,376	2,506	4,650	1,284
X. Knochenmehl.	1	84,06	15,94	7,41	0,404	2,693	4,733	1,104
	2	84,05	15,95	6,51	0,379	2,526	5,405	1,509
	3	89,40	10,60	5,73	0,246	1,612	1,870	1,388
	4	86,55	13,45	5,60	0,346	2,308	4,307	1,235
	5	85,13	14,87	6,88	0,278	1,853	4,907	1,230
XI. Kalk.	1	87,69	12,31	5,51	—	—	—	1,290
	2	83,69	16,31	6,00	0,352	2,347	6,443	1,520
	3	86,91	13,09	5,37	0,270	1,800	4,368	1,552
	4	86,19	13,81	5,30	0,306	2,400	4,830	1,280
	5	88,73	11,27	5,01	0,221	1,466	3,375	1,419
XII. Gyps.	1	fehlt.	—	—	—	—	—	—
	2	86,14	13,86	5,73	0,238	1,586	5,391	1,153
	3	84,80	15,20	6,57	0,257	1,713	5,698	1,219
	4	86,02	13,98	5,85	0,192	1,218	5,736	1,176
	5	84,68	15,32	5,96	0,274	1,826	6,689	0,845
Animalischer Dünger.	1	86,36	13,64	6,91	0,413	2,753	2,741	1,233
	2	84,20	15,80	6,73	0,476	3,162	4,404	1,504
	3	82,57	17,43	6,85	0,560	3,733	6,007	0,840
	4	88,00	12,00	6,27	0,320	2,133	2,118	1,479

I. Kalisalpeter.

Der Einfluss des Kalisalpeters ist auf den Ertrag ein günstiger, indem er denselben erhöhte. Auf den Zucker und Aschengehalt scheint er nicht influirt zu haben; dagegen ist der Stickstoffgehalt ein bedeutend erhöhter.

II. Holzasche.

Steigerte den Ertrag und übte in geringer Menge aufgebracht auf den Zuckergehalt einen günstigen Einflus Der Zuckergehalt *nimmt* nur mit steigender Salzmenge

Bei zunehmendem Aschengehalt, steigt auch der Stickstoffgehalt beträchtlich.

III. Chlorammonium.

Bei sehr hohem Ertrage scheint derselbe proportional mit zunehmender Salzmenge zu steigen. Der Zuckergehalt ist nicht verringert. Der Aschen- und Stickstoffgehalt ist ein sehr erhöhter.

IV. Kochsalz.

Wenn man den Einfluss des Kochsalzes auf den Ertrag keinen ungünstigen nennen kann, so ist seine Wirkung auf den Zuckergehalt der Rübe ein entschieden nachtheiliger zu nennen. Der Zuckergehalt nimmt mit steigender Salzmenge ab. Der Aschengehalt ist erhöht — der Stickstoffgehalt dagegen vermindert.

V. Soda.

Uebte sowohl auf den Ertrag, als auch auf den Zuckergehalt einen entschieden nachtheiligen Einfluss aus. Sonst ist seine Wirkung dem Kochsalz gleich.

VI. Schwefelsaures Ammoniak.

Der Einfluss dieses Salzes auf das Ernteergebniss ist im Allgemeinen ein geringerer, als dies bei den übrigen angewandten Ammoniaksalzen der Fall ist. Der Zuckergehalt scheint nicht vermindert, dagegen ist der Aschen- und Stickstoffgehalt ein hoher zu nennen.

VII. Kohlensaures Ammoniak.

Erhöht den Ertrag, und verhält sich im übrigen wie das schwefelsaure Ammoniak.

VIII. Natronsalpeter.

Sehr in die Augen fallend ist der hohe Ertrag —, der mit steigender Salzmenge zuzunehmen scheint. Der Zuckergehalt ist erhöht bei geringerem Aschengehalt und *nicht allzugrosser* Stickstoffmenge.

IX. Pottasche.

t unter allen angewandten Salzen den höchsten Ertrag
d grössten Zuckergehalt geliefert. Der Aschengehalt
d die Stickstoffmenge sind nicht bedeutend hoch.

X. Knochenmehl.

Hat den Ertrag erhöht. Der Zuckergehalt und Stick-
ffgehalt sind vermindert. Der Aschengehalt im Allge-
einen ein erhöhter.

XI. Kalk.

Das Ernteergebniss ist ein bedeutendes. — Der Zucker-
halt und Stickstoffgehalt vermindert. Der Aschengehalt
r hoch.

XII. Gyps.

Verhält sich wie Kalk, nur ist die Aschenmenge nicht
o hoch wie bei Kalk.

XIII. Animalischer Dünger.

Bei hohem Ertrag ist die Zuckermenge eine verhält-
nissmässig geringe. Der Aschengehalt sehr schwankend.
er Stickstoffgehalt ein constant hoher.

Allgemeinere Schlüsse lassen sich, wie aus den Ta-
ellen ersichtlich, aus der so sehr schwankenden Zu-
mmensetzung der Rüben ohne allzugrosse Willkürlichkeit
cht ziehen.

Gewisse Beziehungen zwischen dem Zucker- und
ickstoffgehalt ergeben sich weder aus der Analyse auf
sche noch auf trockne Substanz berechnet, und es ist
mit die Annahme: dass der Zuckergehalt mit steigender
ickstoffmenge fällt und umgekehrt, noch durch weitere
atsachen zu bekräftigen, was nur durch zahlreich aus-
führte Analysen nach einer Methode erreicht werden
rfte — sobald es nämlich erwiesen ist — dass auch
rklich sämmtlicher in der Rübe enthaltener Stickstoff or-
nisirter Stickstoff ist — welch letztere Annahme einige

von mir vorläufig angestellte Versuche nicht zu bestätigen scheinen, indem sie mir die Gegenwart von Ammoniaksalzen im frischen Rübensaft mehr als wahrscheinlich machen. Sollten weitere Versuche letztere Thatsache bestätigen, so müsste freilich zur Auffindung dieses Gesetzes eine andere Versuchsmethode, als die bisher üblich eingehalten werden.

Ich habe in vorstehender Tabelle aus rein praktischem Interesse sämmtlichen durch die Analyse gefundenen Stickstoff als Albuminat berechnet, um dadurch den Faserstoff und das Pectin indirect bestimmen zu können.

Die Wässrigkeit der zur Analyse verwendeten Rüben mag eines Theils durch den regnerischen Sommer bedingt sein, wodurch natürlich die Menge der festen Bestandtheile ebenfalls etwas vermindert wurde. Ob jedoch der gegen andere Analysen auffallend geringe Zuckergehalt eben darin begründet sein soll, scheint mir mehr als zweifelhaft; im Gegentheil möchte man glauben, dass der Zuckergehalt der Rüben bisher im Allgemeinen zu hoch angenommen wurde. Nimmt man die Menge der festen Bestandtheile (wie dies auch aus den Untersuchungen von Schmitt*) hervorgeht, zu 13 bis 14 p. C. an, so ist neben den Aschen-, Stickstoff-, Faserstoff- und Pectingehalt ein solcher Zuckergehalt von 10 bis 14 p. C. unerklärlich; und es dürfte ein Zuckergehalt von 7 p. C. als der normale zu betrachten sein.

Im Allgemeinen dürfte man aus der eben angeführten Tabelle ersehen, dass eine Zufuhr von anorganischen leicht löslichen Salzen den Aschengehalt vermehrt. Dass diese Vermehrung bei einigen z. B. bei Kali und Natronsalpeter etc. nicht ersichtlich ist, mag seinen Grund in der bei höheren Temperaturen so leichten Zersetzbarkeit der Salpetersäure haben, was man auch deutlich an den sich entwickelnden salpetrigen Dämpfen beim Verbrennen wahrnehmen konnte.

Bezüglich des Faserstoffs und Pectins haben dieselben

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXXIII, Heft 1.

bei den so häufigen Schwankungen nur dann Gültigkeit, wenn man allen Stickstoff als Albuminat zu berechnen berechtigt ist.

Da ich im Nächsten diese Versuche zu wiederholen gedenke, so dürften solche Versuche, wenn auch von Andern angestellt, gewiss bald zu einer rationellen Rübenkultur führen, welche allein diesem so wichtigen Industriezweige eine festere Grundlage zu sichern im Stande sind.

Heidelberg, im Januar 1855.

XXII.

Ueber die Umwandlung des Rohrzuckers durch Wasser.

Von

E. Maumené.

(*Compt. rend. XXXIX, p. 914.*)

Rohrzucker verwandelt sich unter dem Einflusse verdünnter Säuren, besonders beim Erwärmen, in unkrystallisirbaren, die Polarisationsebene nach links drehenden Zucker. Man schreibt allgemein den Säuren das ausschliessliche Vermögen zu, diese Umwandlung, welche in der Vereinigung des Zuckers mit ein Aequivalent Wasser besteht, herbeizuführen; und man hat noch nicht hinreichend untersucht, welche Rolle das Wasser selbst bei diesem Processe spielt*). Ich habe diese Untersuchung vorgenommen, und, wie sich erwarten liess, gefunden, dass Wasser allein hinreicht, die in Rede stehende Umwandlung

*) Dumas sagt in seinem *Traité de Chimie*: Es genügt, Wasser 15 bis 20 Stunden im Sieden zu erhalten, um den Zucker, den es aufgelöst enthält, in Glucose und unkrystallisirbaren Zucker umzuwandeln.

herbeizuführen. Der reinste Candiszucker verwandelt sich in wässriger Lösung, selbst in der Kälte, allmählich in unkrystallisirbaren Zucker. Ich habe dies schon vor mehreren Jahren beobachtet und in meinen Vorlesungen gezeigt, indem ich auf eine mehr oder minder alte Lösung und auf eine Probe desselben Zuckers, welche zu diesem Zwecke aufbewahrt war, Kali reagiren liess. Die Krystalle lösten sich in kochender Kalilauge, ohne dieselbe zu färben; die Lösungen aber wurden durch Kali um so mehr gefärbt, je älter sie waren.

Leichter und interessanter ist es, den Versuch mittels des Saccharimeters auszuführen. Das Vermögen, die Polarisationsebene nach rechts zu drehen, wird in jedem Falle vermindert. Die Verminderung ist bei dem reinsten Candiszucker beträchtlich, geringer ist sie bei dem Hutzucker (1854), allein dieser enthält eine Spur Kalk, welche ihn beständiger macht. In der That gab das Saccharat, welches durch Auflösen von 16,35 Grm. Candiszucker und 12 Grm. Kalk in 100 C. C. erhalten wurde, folgende Resultate:

Im Januar 1854 53° r.
Im October 1854 53° r.

Eine Flüssigkeit, welche in 100 C. C. enthielt 16,35 Grm. von:	Directe unmittelbare Beobachtung. Januar 1854.	October 1854.	Umkehrung. Januar 1854.
Candiszucker	100° r.	22° r.	38° l.
Candiszucker 2	100 r.	23 r.	38 l.
Hutzucker A	98,5 r.	31,5 l.	
Hutzucker B	96,5 r.	88 r.	
Farinzucker	(a) 90 r.	68 r.	33 l.
Melasse (zweimal durch Kohle filtrirt)	(a) 38 r.	5,5 l.	
Runkelrüben (obere Hälfte)	(a) 69,5 r.	51 r.	
Runkelrüben (untere Hälfte)	(a) 76 r.	45 r.	
Möhren (oberer Theil)	(a) 22,5 r.	2,5 r.	14 l.
„ (unterer Theil)	(a) 22,5 r.	0,5 l.	14 l.

(a) Die Flüssigkeit enthält höchstens ein Zehntel essigsaures Blei von 25°.

Der Zucker von 1838 ist links drehend geworden und vollständig umgewandelt. Dieser Zucker ertheilt seinen Auflösungen nach einigen Stunden einen unangenehmen Geruch und bildet reichlichen Schimmel.

II. Die Wärme begünstigt die Einwirkung des Wassers auf Zucker.

Die beiden Lösungen von Candiszucker, welche drei Stunden lang im Wasserbade gehalten wurden, gaben:

1 96,5° r.
2 96 r.

III. Glucose und Gummi werden unter gleichen Umständen nicht verändert.

	Unmittelbare Beobachtung. Januar 1854.		Beobachtung. October 1854.		Umkehrung. Januar 1854.	
Lösung von Glucose (von unbekantem Gehalt)	84	r.	84	r.		
Salzsyrup u. 9 Vol. Wasser	125	r.	125	r.		
Gummi arabicum (1853) und das neunfache Gewicht Wasser	23	l.	23	l.	13	r.
Gummi arabicum (1854) und das neunfache Gewicht Wasser	18,5	l.	19	l.		
Gummi salabrida und das neunfache Gew. Wasser	41	r.	41	r.		
Gummi (Tor) und das neunfache Gew. Wasser	34	r.	34	r.		

VI. Diese Versuche lassen erkennen, was in den Runkelrüben vor der Ausziehung des Zuckers vor sich geht.

1) Die Runkelrüben geben während der Campagne einen immer geringeren Ertrag; dies geschieht, selbst bei den ganzen Wurzeln, weil der Zucker und das Wasser länger in Berührung sind.

2) Das Austrocknen in der Wärme hat den Nachtheil dass es bereits einen Anfang einer Veränderung des Zuckers veranlasst, ohne die spätere zu verhindern, welche später beim Ausziehen eintritt.

3) Pelouze hat vor langer Zeit gezeigt, dass die mit Alkohol behandelte Runkelrübe keinen unkrystallisirbaren Zucker giebt, und dies stimmt mit meinen Versuchen überein.

4) Durch das Austrocknen in der Leere bei niedriger Temperatur würde ein bedeutender Verlust vermieden werden; man sollte dieses Mittel im Grossen versuchen.

V. Organische Säuren vermehren die Wirkung des Wassers nicht *wesentlich*, wie sich aus Folgendem ergiebt.

		Unmittelbare directe Beobachtung. März 1849.	October 1854.
Lösung von	100 Grm. Wasser 30 „ Zucker 1 „ Weinsäure	183° r.*)	47° l.

In fünf Jahren wird der Zucker nicht vollständig umgewandelt. Die Einwirkung der Säure ist schwach, denn Wasser allein würde fast dasselbe Resultat gegeben haben.

VI. Die Einwirkung des Wassers auf den Rohrzucker muss bei der Analyse der Syrupe des Zuckers, Gummi etc., in Betracht kommen.

Zwei Syrupe wurden, nachdem sie ein Jahr im Laboratorium gestanden hatten, untersucht. Sie gaben im Februar 1854, und 8 Monate später, im October:

9 Volumen Wasser und 1 Volumen von:	Directe Beobachtung. Nach 1 Jahre. Februar 1854.	8 Mon. später. October 1854.	Nach 20 Mon. October 1854.
Gummisyrup. Pharmacie D	16° r.	14,5° l.	6° r.
„ „ *käuflicher F*	41 r.	20 l.	22 r.

VII. Man ersieht aus diesen Resultaten wie schwierig die Analyse der Syrupe ist.

Die Tabelle, welche Soubeiran (*Journ. de Pharm. t. XVIII, p.* 335) giebt, ist nicht brauchbar,

1) weil das Gummi arabicum nie ein constantes Rotationsvermögen besitzt,

2) weil sich das Rotationsvermögen des Zuckers in den Syrupen schnell verändert, und die Verminderung desselben auf einen Ueberschuss von Wasser schliessen lassen würde.

VIII. Soubeiran giebt zur Untersuchung der Syrupe auf Glucose eine Methode an, welche darin besteht, dass man den Syrup mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers behandelt, und dann mit zwei oder drei Tropfen Jodkalium, das etwas freies Jod enthält, versetzt. (Journ. der Pharm. XX, 401.) Soubeiran hält diese Methode aus zwei Gründen für sehr sicher:

1) weil sie vom Dextrin herrührt,

2) weil die käufliche Glucose immer Dextrin enthält.

Doch lassen sich hiergegen Einwände erheben, denn

*) Beobachtet mit einem gleichen Volumen Wasser.

rstlich giebt bekanntlich reines Dextrin mit Jod eine chöne violette Färbung, welche mit der rothen, von relcher Soubeiran spricht, durchaus keine Aehnlichkeit at. Die letztere gleicht dem orangeroth der Jodlösungen. Will man diese Färbung mit Dextrin erhalten, so ist es nicht gleichgültig, welche von den im Handel vorkommenden Sorten man wählt. Diejenige Sorte, welche erhalten wird, wenn man Stärkemehl mit Wasser, welches einige Tausentel Salpetersäure enthält, befeuchtet und röstet, giebt sie bisweilen. Der Malzsyrup (*sirop de blé*) giebt sie auch noch. Aber Stärke, welche ohne Säure geröstet worden ist, giebt die violette Färbung, ebenso das durch Diastas erhaltene Dextrin. Diese Färbung rührt also nicht von Dextrin her; das Eintreten derselben ist unsicher und unwesentlich, sie berechtigt daher durchaus nicht zu einem weiteren Schlusse. Und ausserdem enthält die käufliche Glucose, wie ich mich durch directe Versuche überzeugt habe, durchaus nicht immer Dextrin.

IX. Andere halten kaustisches Kali für ein sicheres Reagens auf Glucose; allein dasselbe färbt eben so wie die Glucose auch den nicht krystallisirbaren Zucker, die Melasse etc. braun. Der meiste im Handel vorkommende, völlig weisse Hutzucker, wird durch Kali braun gefärbt. Die mit diesem Zucker erhaltenen Syrupe färben sich etwas mehr. Die Färbung beweist also durchaus nicht eine Verfälschung der Syrupe.

X. Es ist also in diesem Falle durchaus nothwendig, die *Menge* des krystallisirbaren Zuckers zu bestimmen. Dies gelingt sehr sicher, wenn man den Syrup über Kalk oder Schwefelsäure trocknet; nach einigen Tagen krystallisirt der Zucker, und man findet leicht den Zeitpunkt, in welchem das Gummi selbst anfängt auszutrocknen. Enthält der Syrup Glucose, so erhält man, wenn die Me desselben nicht sehr gering ist, keine Krystalle mehr

XXIII.

Ueber die aus dem Schwefelmethyl und Schwefeläthyl entstehenden Chlorverbindungen.

Von

A. Riche.

(*Compt. rend. XXXIX, 910.*)

Regnault hat in seiner Arbeit über die gechlorten Aether einige Versuche über die Einwirkung des Chlors auf die Monosulfüre des Aethyls und Methyls beschrieben. Ich habe diese Untersuchungen wieder aufgenommen und zugleich die Einwirkung des Chlors auf die neuen von Cahours entdeckten geschwefelten Verbindungen geprüft, welche diesen beiden Reihen angehören.

Die Einwirkung des Chlors auf das Monosulfür des Methyls ist äusserst lebhaft, und muss besonders im Anfange mit grosser Vorsicht geleitet werden.

Lässt man einige Tropfen Methylsulfür in eine mit trocknem Chlor gefüllte Flasche fallen, so entsteht eine rothe Flamme und es bilden sich eine grosse Menge Chlorwasserstoffsäure und ein Rückstand von Kohle.

Lässt man das Chlor Blase für Blase in die Flüssigkeit gelangen, so verursacht eine jede eine Entzündung, und die Bildung eines kohligen Absatzes. Am besten verfährt man auf folgende Weise: Man bringt das Methylsulfür in eine Retorte, die man mit Eis umgiebt, und lässt in dieselbe durch eine Röhre, deren Ende 3 bis 4 Centimeter von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist, einen sehr langsamen Strom von gut getrocknetem Chlorgas gelangen. Dabei geht die Reaction geregelt vor sich, und man hat keinen Verlust an den Produkten zu befürchten.

Bei dieser ersten Reaction bildet sich nach Regnault eine schwere Flüssigkeit, und in der That erhält man ein

dichtes Oel, dessen Menge in dem Maasse wächst als Chlor eintritt.

Um das Chlor und die Chlorwasserstoffsäure, welche dasselbe aufgelöst enthält, und durch die es schnell verändert wird, zu entfernen, lässt man längere Zeit einen Strom trockner Kohlensäure durch dasselbe streichen und erwärmt dabei die Retorte auf 60 bis 70°. Die so erhaltene Substanz hat einen starken, unangenehmen Geruch. Wird sie im Destillirapparat erhitzt, so geht sie zum Theil unverändert über, zum Theil zersetzt sie sich und lässt einen kohligen Rückstand.

Bei der Analyse gab das Produkt Zahlen, die zur Formel

$$C_2H_2ClS$$

führen, entsprechend dem einfach gechlorten Schwefelmethyl.

Leitet man in diese Flüssigkeit Chlor, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, und es würde eine Entzündung erfolgen, wenn man die Glasröhre, durch welche das Chlor zuströmt, von Anfang an in die Flüssigkeit eintauchen liesse. Beobachtet man aber die oben angegebene Vorsichtsmaassregel, und erneuert die Einwirkung des Chlors, wenn sich die Atmosphäre in der Retorte entfärbt, so erhält man endlich ein dunkelgelbes Produkt, welches zwischen 180 und 185° siedet, sehr unangenehm riecht und ein hohes specifisches Gewicht hat. Die Analyse ergab die Formel:

$$C_2HCl_2S$$

Dieses Produkt wird im diffusen Lichte von Chlor nicht angegriffen; im Sonnenlicht aber wird das Chlor sehr heftig absorbirt und man erhält bei fortgesetzter Einwirkung eine schwere, rubinrothe Flüssigkeit, die ganz frei von Wasserstoff ist, und unverändert destillirt werden kann.

Die so erhaltene, rohe Flüssigkeit fängt bei 70° an zu sieden, doch steigt der Siedepunkt bis auf 170 oder 175°. Die zuerst destillirenden Portionen besitzen die lebhaft rothe Farbe des Schwefelprotochlorürs, aber der grössere Theil der Flüssigkeit, welcher zwischen 155 und 163° destillirt, ist sehr klar, bernsteinfarbig, besitzt einen starken, durchdringenden Geruch, siedet zwischen 157 und

160°, ohne sich zu verändern, und löst sich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser.

Die Analyse dieses Produktes führte zu der Formel:

$$C_2Cl_3S.$$

Behandelt man das unter 100° siedende Produkt mit Kali, um den Chlorschwefel zu zerstören, und reinigt es dann durch Digeriren mit Chlorcalcium und Destillation, so erhält man eine bei 77° siedende Flüssigkeit von angenehmen Aethergeruch, welche alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Chlorkohlenstoffs

$$C_2Cl_4$$

besitzt.

Die Bildung dieser Produkte und insbesondere des letzteren erklärt sich durch eine sehr einfache Gleichung.

$$C_2H_3S + 8Cl = C_2Cl_4 + ClS + 3HCl.$$

Wendet man auch alle Vorsichtsmaasregeln an, um alle Feuchtigkeit vom Apparate abzuhalten, so erhält man doch diese Verbindungen nur in sehr geringer Menge.

Ich habe die Dampfdichte des dreifach gechlorten Schwefelmethyls bestimmt. Regnault hat gezeigt, dass der Methyläther, welcher 2 Vol. Dampf giebt, unter der Einwirkung des Chlors zwei Produkte liefern kann,

$$C_2H_2ClO$$
$$C_2HCl_2O$$

welche, wie die ursprüngliche Substanz, 2 Vol. Dampf geben, während das letzte Glied

$$C_2Cl_3O$$

4 Vol giebt. Ich vermuthete daher, dass der Schwefel-Methyläther, das Analogon desselben, sich entsprechend verhalte, um so mehr, da das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf diesen Aether einen niedrigeren Siedepunkt hat als die vorhergehenden Produkte, welche weniger Chlor und mehr Wasserstoff enthalten. Der Versuch bestätigte meine Vermuthung, und die Formel C_2Cl_3S entspricht nicht 2 sondern 4 Vol. Dampf.

Es ist somit nachgewiesen, dass man ein Molekül in zwei Moleküle spaltet und die mechanische Gruppirung zerstört, wenn man in dem Methyloxyd oder dem Schwefelmethyl allen Wasserstoff durch Chlor ersetzt.

Einwirkung des Chlors auf Zweifach-Schwefelmethyl. Lässt man einige Tropfen dieses Sulfürs in mit Chlor gefüllte Probirgläschen fallen, so überziehen sich die Wände derselben mit sehr schönen, gelblich gefärbten, rhomboidalen Krystallblättern. Diese Verbindung zersetzt sich sehr leicht und hat folgende Zusammensetzung

$$C_2H_3ClS_2$$

sie kann sich zerlegen in

$$C_2H_3S + ClS$$

und muss daher als eine Verbindung des Einfach-Schwefelmethyl mit Chlorschwefel betrachtet werden. Sie zersetzt sich in der That sehr leicht unter Bildung von Chlorschwefel.

Setzt man die Einwirkung des Chlorürs im Sonnenlichte fort, so erhält man eine anfangs gelbe, dann in lebhaftes Orangeroth übergehende Flüssigkeit, welche bei der Destillation eine grosse Menge Chlorschwefel, aber auch eine beträchtliche Quantität eines bei ungefähr 160° siedenden Produkts giebt, dessen Zusammensetzung der Formel C_2Cl_3S entspricht.

Einwirkung des Chlors auf das Schwefelcyanür des Methyls. Auf diesen Körper wirkt das Chlor im diffusen Lichte viel minder energisch, als die vorhergehenden Substanzen.

Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich schöne Krystalle abscheiden. Diese vermehren sich im Sonnenlichte; die über ihnen stehende rothe Flüssigkeit ist sehr beweglich. Giesst man diese ab und destillirt sie, so findet man, dass sie aus Chlorkohlenstoff C_2Cl_4, welcher bei 77° siedet, aus Chlorschwefel, welchen man durch Kali entfernen kann, und aus dreifach gechlorten Einfach-Schwefelmethyl besteht, welches auch hier das Endprodukt der Reaction ist. Die Krystalle besitzen die Eigenschaften und die Zusammensetzung des festen Chlorcyans.

Einwirkung des Chlors auf Einfach-Schwefeläthyl. Bringt man reines und trocknes Chlor mit dem Einfach-Schwefeläthyl zusammen, so treten dieselben Erscheinungen wie bei der Einwirkung des Chlors auf die entsprechende Methylverbindung ein. Die Reaction ist eben so heftig, die *Entzündung* eben so unvermeidlich, wenn

man nicht alle angeführten Vorsichtsmaassregeln beobachtet. Bei Anwendung von ungefähr 20 Grammen hört die Einwirkung nach etwa 4 Stunden auf. Man reinigt das Produkt wie die vorhergehenden und destillirt es. Der grössere Theil geht zwischen 165 und 173°. Nach abermaligem Destilliren siedet die Flüssigkeit zwischen 167 und 171°, sie ist hellgelb gefärbt und hat einen starken Geruch. Ihr spec. Gew. ist 1,547 bei 12°, sie wird durch Kali zersetzt und giebt noch nicht untersuchte stinkende Produkte. Die Analyse ergab die Zusammensetzung

$$C_4H_3Cl_2S,$$

entsprechend dem zweifach gechlorten Aether Malaguti's

$$C_4H_3Cl_2O.$$

Kühlt man die Flüssigkeit bei der Behandlung mit Chlor nicht ab, und lässt das Entwicklungsrohr in dieselbe eintauchen, so erhält man ein dunkelgelbes Produkt, welches gereinigt und wieder destillirt eine Flüssigkeit giebt, die zwischen 188 und 192° siedet und der Formel

$$C_4H_2Cl_3S$$

entspricht, also dreifach gechlorter Schwefelwasserstoffäther ist.

Lässt man endlich die Einwirkung des Chlors im diffusen Lichte sehr lange Zeit fortgehen und erwärmt die Flüssigkeit in Wasser, dessen Temperatur man bei ungefähr 75° erhält, so bildet sich eine roth gefärbte, grössten Theils zwischen 218 und 222° siedende Flüssigkeit, welche vierfach gechlorter Schwefelwasserstoffäther ist

$$C_4HCl_4S.$$

Lässt man die Reaction des Chlors unter gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichts sehr lange Zeit fortdauern, so entfärbt sich die Flüssigkeit theilweise, wird citronengelb und setzt schöne Krystallnadeln ab. Die destillirte Flüssigkeit zersetzt sich nicht wie die vorhergehenden, und fängt bei ungefähr 170° an zu sieden. Sammelt man den zwischen 177 und 185 übergehenden Theil für sich, so erstarrt derselbe beim Erkalten. Ueber dieser Temperatur destillirt eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit, und *bei 200° bleibt* nichts mehr in der Retorte zurück, während

bei der Destillation der vorhergehenden Produkte immer ein kohliger Rückstand erhalten wurde.

Das feste Produkt, welches bei 180 siedet besitzt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Chlorkohlenstoffs C_4Cl_6. Die Flüssigkeit, welche das dreifach gechlorte Schwefelmethyl gab, hatte einen wenig höher liegenden Siedepunkt, als diejenige, aus welcher die einfach gechlorten Sulfüre C_2H_3ClS und C_2HCl_2S erhalten wurden. Dieselben Erscheinungen kehren bei dem Einfach-Schwefeläthyl wieder. Denn die letzten analysirten Produkte destillirten unter 200°, während das Sulfür von der Formel C_4HCl_4S bei 220° siedet. Man kann hiernach auf die Existenz der Verbindung C_4Cl_5S schliessen, welche dem fünffachen Aether Malaguti's entsprechen würde, und kann annehmen, dass das Molekül des Schwefeläthyls noch unzerstört bleibt, wenn man successiv 2, 3, 4 Aequiv. Wasserstoff durch 2, 3, 4 Aequiv. Chlor ersetzt, dass hingegen bei vollständiger Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor eine merkwürdige Spaltung eintritt, und dass dieselbe Zahl der molekülären Gruppen in letzterem Falle einen doppelten Raum einnimmt.

XXIV.

Ueber das zweifach schleimsaure Amyloxyd.

Von

S. W. Johnson aus New-York.

Malaguti beschrieb 1836 die neutralen Verbindungen der Schleimsäure mit Methyl- und Aethyloxyd. Er stellte dieselben dar, indem er die Säure in warmer Schwefelsäure auflöste und zu der tiefrothen Flüssigkeit nach dem Erkalten entweder Alkohol oder Holzgeist hinzufügte, ohne die eintretende Temperaturerhöhung zu hindern. Nach 24 Stunden war das Ganze zu einer Krystallmasse erstarrt, die durch Waschen mit Alkohol und Umkrystalli-

siren gereinigt wurde. Die auf diese Weise erhaltenen farblosen Krystalle bestehen aus gleichen Aequivalenten des Alkoholradikals und der Säure. Später bemerkte Malaguti, dass eine unreine Lösung des schleimsauren Aethyloxyds sich bisweilen so zersetzt, dass Alkohol frei wird und zweifach schleimsaures Aethyloxyd oder Aetherschleimsäure sich in der Flüssigkeit findet, die man krystallisirt erhalten kann, und die mit den Basen eine Reihe von Salzen giebt.

Ich habe mich vorigen Winter auf Veranlassung des Herrn Prof. Erdmann und in dessen Laboratorio mit der Untersuchung der Verbindungen beschäftigt, welche die Schleimsäure mit dem Amyloxyd bildet, und theile hier die allerdings noch unvollkommenen Resultate der Untersuchung mit, da die Arbeit hat unterbrochen werden müssen.

Bei Anwendung von Amylalkohol nach dem Verfahren von Malaguti erhielt ich einen krystallinischen Aether, aber nur in wenigen unter vielen Versuchen, und nur dann, wenn ich mit kleinen Quantitäten arbeitete. Als ich aber zu der Mischung von Schleimsäure, englischer Schwefelsäure und Schleimsäure rauchende Salzsäure hinzufügte und das Gemenge einige Stunden lang bei gelinder Wärme digeriren liess, wurde die Verbindung ohne Schwierigkeit erhalten.

Die erhaltene braune halbfeste Masse wurde so lange mit Alkohol gewaschen, als dieser gefärbt ablief und dann mehrmals aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Gewöhnlich erscheint der Aether als eine voluminöse undurchsichtige Masse von undeutlichen Krystallen, aus nicht zu concentrirten Lösungen aber scheidet er sich bei langsamer Abkühlung in durchsichtigen Nadeln ab. Er ist reichlich löslich in heissem Alkohol und Wasser, setzt sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder ab. Im trocknen Zustande fühlt er sich fettig an und wird kaum von Wasser benetzt, schneller von Alkohol. Auf nassem Lakmuspapier giebt er eine deutlich saure Reaction.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende

Resultate erhalten, welche mit der Formel $C_{10}H_{11}O,HO$, $C_{12}H_8O_{14}$ übereinstimmen.

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{22}	= 132	47,14	46,99	46,69
H_{20}	= 20	7,14	7,08	7,29
O_{16}	= 128	45,72	45,93	46,02
	280	100,00		

Die Verbindung ist demnach zweifach schleimsaures Amyloxyd oder Amyloxyd-Schleimsäure. Im reinen Zustande wird sie nicht von Baryt- oder Silbersalzen gefällt, eben so wenig von Ammoniak. Von letzterem so wie von ätzendem Kali oder Natron wird sie sogleich zersetzt und Amyloxyd wird frei. Die siedende wässrige Lösung riecht schwach nach Fuselöl in Folge einer allmählichen Zersetzung; die kalte Lösung schimmelt bei warmem Wetter, wird aber nicht wesentlich zersetzt. Die Verbindung ist nicht im Stande, Kohlensäure aus den schwächsten Verbindungen derselben auszutreiben.

Die Mutterlaugen gaben bisweilen einen geringen weissen Niederschlag, der vielleicht *Mucamid* war, was die Existenz eines neutralen Aethers wahrscheinlich machen würde. Dieser Körper konnte jedoch nicht für sich dargestellt werden.

Es ist gewiss bemerkenswerth, dass während in der Aethylreihe der neutrale Aether leicht, die Aethersäure aber nur selten und zufällig entsteht, in der Amylreihe dagegen die Aethersäure leicht erhalten wird, während man die neutrale Verbindung nicht darstellen kann. Ferner ist hervorzuheben, dass diese in Lösungen und bei Gegenwart von Säuren so beständige Aetherverbindung, abweichend von der analogen Aethylverbindung, durch Basen sogleich zersetzt wird.

XXV.

Cuminalkohol.

Ueber die Zerlegung des Cuminols durch Kali, worüber schon früher (s. dies. Journ. LXIII, 59) eine Notiz mitge-

theilt wurde, sind nun von C. Kraut die genauern Untersuchungen veröffentlicht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 66) und wir entnehmen denselben Nachstehendes.

Das zu den Versuchen gebrauchte Cuminol gewann der Verf. aus dem Römisch-Kümmelöl, indem er bei 200° alles Cymen abdestillirte und den Rückstand in die Verbindung mit $\dot{N}a\ddot{S}_2$ überführte, welche sich in Krystallen ausschied. Diese wurden gepresst, in Wasser vertheilt, mit $\dot{N}a\ddot{C}$ versetzt und der Destillation unterworfen, wobei das Cuminol mit Wasserdämpfen überging.

Wird das Cuminol mit dem mehrfachen Volum einer concentrirten alkoholischen Kalilösung gekocht, so dass die Dämpfe zurückfliessen, so hat sich nach einer Stunde alles Oel in cuminsaures Kali, Cymen und Cuminalkohol zerlegt ohne Wasserstoffentwicklung. Cymen und Cuminalkohol scheiden sich bei Wasserzusatz ölförmig aus. Da ersteres neben letzterem stets gleichzeitig auftritt, und der Verf. annimmt, dass das Cymen nicht aus dem Cuminol direct entsteht, so muss es aus dem Cuminalkohol durch Kali sich bilden. Das Cuminol wird durch Kali so zerlegt: $2C_{20}H_{12}O_2$ und $\dot{K}\dot{H} = C_{20}H_{14}O_2$ und $\dot{K}C_{20}H_{11}O_3$.

Das Gemisch von Cymen und Cuminalkohol wurde wiederum mit Wasser destillirt, von dem Destillat abgehoben, und nachdem das etwa anhängende Cuminol durch $\dot{N}a\ddot{S}_2$ entfernt war, der fractionirten Destillation unterworfen.

Der Cuminalkohol ist eine farblose schwach aromatisch riechende und brennend gewürzhaft schmeckende Flüssigkeit, die bei 243° siedet, sich nicht zersetzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich und von der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_2$. Mit Kalium erhitzt er sich unter Wasserstoffentwicklung und bildet eine feste Masse, die durch Wasser in Kali und Cuminalkohol zerfällt. Durch starke Salpetersäure wird er nur in Cuminsäure verwandelt, durch concentrirte Schwefelsäure in eine harzartige, spröde Masse.

Von den Aetherverbindungen des Cuminalkohols hat der Verf. nur die benzoësaure dargestellt, welche er durch

Einwirkung des Chlorbenzoyls auf den Alkohol oder die Kaliumverbindung als butterartige, undeutlich krystallinische Masse erhielt; sie ist nicht unzersetzt destillirbar und zerlegt sich schon beim Auswaschen mit Wasser, noch leichter durch kalte Kalilauge.

Die Annahme, dass das Cymen durch Einwirkung von Kali auf Cuminalkohol entstehe, fand der Verf. dadurch bestätigt, dass der Alkohol durch anhaltendes Sieden mit weingeistiger Kalilösung ebenfalls Cymen liefert:

$$3.C_{20}H_{14}O_2 \text{ und } \dot{K}\dot{H} = \dot{K}C_{20}H_{11}O_3, \underbrace{2.C_{20}H_{14}}_{\text{Cymen.}} \text{ und } 4\dot{H}.$$

Das so erhaltene Cymen siedet bei 171,5° C. und wies sich als identisch mit dem zuerst gebildeten aus. Es entsteht auch, wenn Cuminol und Cuminalkohol mit nicht zu stark erhitztem schmelzenden Kalihydrat in Berührung kommen.

Wenn in ein Gemisch von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure Cymen vorsichtig getröpfelt, das Gemenge auf 50° erwärmt und 1—2 Tage stehen gelassen wird, so scheidet sich bei Zusatz von Wasser eine braune anfangs flüssige dann krystallinische Masse aus, die in siedendem Alkohol sich löst. Beim Erkalten dieser Lösung fallen amorphe Massen zu Boden und aus der verdunsteten Lösung scheidet sich *Dinitrocymen* in farblosen, irisirenden rhombischen Tafeln aus, die bei 54° C. schmelzen, in Aether und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind, an der Luft erhitzt verpuffen und aus $C_{20}H_{12}N_2O_2 = C_{20}\overset{H_{12}}{2.NO_4}$ bestehen.

XXVI.

Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol.

Die weiteren Untersuchungen, welche S. Cannizzaro (Ann. der Chem. und Pharm. XCII, 113) seinen früheren

(s. dies Journ. LXII, 206 und LXIII, 86) hinzugefügt hat, bestätigen die Analogie des benzoësauren Alkohols mit den andern Alkoholen.

Während Fluorsilicium auf den Benzoë-Alkohol nicht einwirkt, wird er durch Fluorbor heftig angegriffen, es bildete sich Borsäure, Borfluorwasserstoff und eine harzartige Substanz, welche letztere mit alkalischem und dann mit reinem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bei 170° getrocknet, in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst, und durch Verdunsten wieder abgeschieden, beim Schmelzen eine bernsteingelbe, amorphe, durchscheinende Substanz darstellt. Sie löst sich gar nicht in Wasser, fast gar nicht in Alkohol, sehr wenig in Aether, aber leicht in Terpenthinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wird in der Wärme weich, schmilzt, zersetzt sich unter Bildung fester und flüssiger Produkte und Hinterlassung von Kohle und enthält 92,86 p. C. C und 6,82 p. C. H, was der Formel $C_{14}H_6$ oder einem Multiplum davon, wahrscheinlich $C_{28}H_{12}$, entspricht.

Dieselbe Substanz ist es wahrscheinlich, die sich bei Einwirkung der Schwefelsäure und der früher angeführten Körper (s. dies. Journ. LXIII, 86) bildet.

Geschmolzene Borsäure aber wandelt zwischen 100—120° den Alkohol in den entsprechenden Aether, $C_{28}H_{14}O_2$ und diesen bei höherer Temperatur in die harzartige Substanz um. Wahrscheinlich wirkt auch so die $\dot{\dot{P}}$, aber die Phase der Aetherbildung geht schnell vorüber und man erhält nur das Harz.

Der dem Alkohol entsprechende Aether wird am zweckmässigsten durch Erhitzen des teigartigen Gemenges von wasserfreier Borsäure mit dem Alkohol bei 120—125° erhalten. Das braune erhärtete Gemenge wird mit Wasser und Lösung von kohlensaurem Alkali gekocht, bis alle Borsäure entfernt ist, und das auf der Oberfläche schwimmende grünlich braune Oel destillirt. Bis zu 300° geht noch vom Alkohol über, zwischen 300—315° der Aether und in der Retorte bleibt etwas von dem harzartigen

Kohlenwasserstoff, mit dem Aether getränkt, woraus aber ohne Zersetzung letzterer sich nicht erhalten lässt.

Der Aether des Benzoësäure-Alkohols ist ölartig, farblos, unter gewissen Winkeln gesehen aber schwach indigblau, siedet bei 310—315° und besteht in 100 Th. aus:

				Berechnet.
C	84,683	84,371	84,468	84,848
H	7,329	7,290	7,213	7,070

was der Formel $C_{14}H_7O$ oder $C_{28}H_{14}O_2$ entspricht.

Er giebt mit Schwefelsäure und Phosphorsäure eine mit der oben erwähnten wahrscheinlich identische harzartige Substanz. In einer verschlossenen Röhre etwas über 315° erhitzt wird er bernsteingelb, enthält Bittermandelöl und ein leichtes Oel vom Geruch des Toluols, Gas wird nicht dabei frei. Die Zersetzung scheint folgende zu sein:

Der grösste Theil des Aethers wird Bittermandelöl und Toluol ($C_{28}H_{14}O_2 = C_{14}H_6O_2$ und $C_{14}H_8$), ein kleiner Theil wird zu dem harzartigen Körper und Wasser ($C_{28}H_{14}O_2 = C_{28}H_{12}$ und $2\dot{H}$).

Diese Zersetzung ist analog derjenigen der Verbindung $C_8Cl_{10}O_2$ in $C_4Cl_4O_2$ und C_4Cl_6 und der des Aethyläthers durch Hitze, indem letzterer wahrscheinlich in Aldehyd und Aethylwasserstoff zerfällt und der Aethylwasserstoff weiterhin in ölbildendes Gas und Wasser sich zerlegt. So stimmt die Zersetzung mit Liebig's Angabe überein, dass die Menge des ölbildenden Gases die des Sumpfgases überwiege ($C_8H_{10}O_2 = C_4H_4O_2$ und C_4H_6; $C_8H_{10}O_2 = 2.C_4H_4$ und $2\dot{H}$; $C_4H_6 = C_2H_2$ und C_2H_4; also geben $2.C_8H_{10}O_2 = C_4H_4$ und C_2H_4).

Da die Zersetzbarkeit des Aethers des Benzoësäure-Alkohols die Bestimmung der Dampfdichte verhinderte, so hat der Verf. nach Williamson's Annahme demselben die Formel $C_{28}H_{14}O_2$ gegeben, wie er dem Aethyl-Aether die Formel $C_8H_{10}O_2$ zutheilt.

XXVII.
Substituirung der Aldehydradikale im Ammoniak.

Analog den Basen mit Alkoholradicalen ist es J. Natanson (Ann. d. Chem. und Pharm. XCII, 48) gelungen, das Acetyl an die Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak zu setzen und eine Basis, *Acetylammoniumoxyd*, darzustellen.

Die Gewinnung derselben gelang nicht durch die Zerlegung des Ammoniaks mittelst Acetyljodür, weil letzteres in hinreichender Menge darzustellen mit zu grossen Schwierigkeiten verknüpft war. Dagegen erhielt der Verf. jene Basis durch Behandlung des Chlorelayls, $C_4H_4Cl_2$, mit 5 Th. concentrirter Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren bei 150°, wodurch die mehrfach angenommene Ansicht, dass das Chlorelayl = Chlorwasserstoff-Chloracetyl sei, $C_4H_3Cl + HCl$, eine wesentliche Stütze erhält.

Die Flüssigkeit, mit Ammoniak behandelt, ist homogen, gelb, giebt bei langsamem Verdunsten federförmige Krystalle von Salmiak und später eine orangegelbe zähe gummiartige Masse, welche das chlorwasserstoffsaure Salz der neuen Basis sein musste, indem die Zerlegung nach der Gleichung $C_4H_3Cl + HCl$ und $2.NH_3 = NH_4Cl$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N,HCl$ erwartet wurde. Da nun aber die Mutterlauge bei der Destillation mit Kalk nichts als Wasser abgab, so musste die Basis, wenn sie vorhanden war, eine nichtflüchtige sein. Dies bestätigte sich bei Zersetzung der Mutterlauge durch Silberoxyd. Es bildete sich eine stark alkalische Flüssigkeit, die viel Silberoxyd gelöst enthielt; sie wurde durch HS vom Silber befreit, mit Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt und diese Lösung durch Barythydrat fast völlig zersetzt. Mittelst Alkohol liess sich dann die Basis ausziehen.

Dieselbe lieferte mit Säuren kein einziges krystallisirbares weder einfaches noch Doppelsalz; eben so wenig

krystallisirt sie selbst. Aus Alkohol scheidet sie sich in weissen Flocken aus, die beim Trocknen zu gelblichen zähen Massen zusammenbacken und dann sehr hygroskopisch sind. Die Analysen geben daher kaum annähernde Zahlen an die berechneten.

Das schwefelsaure Salz, aus Alkohol gefällt und bei 100° getrocknet, gab

			Berechn.	Nach d. Formel.
$\ddot{S}$	40,77	41,13	43,47	C_4H_3
Basis	—		56,53	H
				H } NO$\ddot{S}$.
				H

Das Platinchlorid-Doppelsalz, welches in der salzsauren Lösung der Basis als häutiger, schwer auszuwaschender Niederschlag entsteht, gab 38,22 p. C. Platin, der Rechnung nach $C_4H_6NCl + PtCl_2$ verlangt 39,57 p. C.

Bessere Resultate lieferte die Bestimmung des Verhältnisses von $N:\ddot{C}$ im schwefelsauren Salz, welches mit überschüssiger Kieselsäure gemengt, getrocknet und nach der bekannten Methode mit Kupferoxyd verbrannt wurde. Man erhielt ein Verhältniss von $N:\ddot{C} = 1:3{,}91$ also nahe $= 1:4$.

Wird das Chlorid des Acetylammoniums mit $\dot{A}g\ddot{N}$ und dann mit ein Paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entwickelt sich beim Erwärmen Aldehyd: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}NO$ und $\ddot{N} = C_4H_4O_2$, $2\dot{N}$ und $2\dot{H}$.

Setzt man $\dot{A}g\ddot{N}$ und Ammoniak zu irgend einer Salzlösung der Basis, so scheidet sich nach längerem Kochen ein glänzender Metallspiegel auf dem Glase aus.

Die aus der Lösung der Basis in Wasser abgeschiedene Masse ist zähe, gelblich, geruchlos, in Wasser und Alkohol leicht löslich, stark alkalisch, schmeckt schwach ätzend und riecht beim Kochen wie die Alkalilaugen. Sie treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen, wird aber in der Kälte vom Aethylamin aus ihren Salzen ausgetrieben. Sie löst nicht Thonerde auf. Trocken erhitzt verkohlt sie unter Entweichen *charakteristisch* riechender Dämpfe.

Goldchloridlösung verursacht in Acetylammoniumchlorid einen amorphen orangegelben Niederschlag, aus dem sich beim Erwärmen Gold reducirt.

Quecksilberchlorid giebt einen weissen, in kaltem Wasser schwer löslichen, in Alkohol unlöslichen Niederschlag.

Das $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}NO\ddot{S}$ wird durch Alkohol aus einer mässig verdünnten Lösung in Gestalt weisser Flocken ausgeschieden, die, selbst aus alkoholischer Lösung gefällt, schwach sauer reagiren. Getrocknet sind sie zäh, gelblich. Aehnlich verhält sich das salpetersaure Acetylammoniumoxyd.

Das oxalsaure Salz wird durch Alkohol gallertartig, in concentrirter Lösung kleisterähnlich ausgeschieden.

Das Chlorid wird in verdünnten Lösungen durch Alkohol nicht gefällt, in concentrirter als schwere Schicht am Boden abgeschieden.

Alle Salze sind trocken sehr hygroskopisch und in Aether unlöslich.

Die theoretischen Schlüsse, welche der Verf. aus den angeführten Thatsachen zieht, sind folgende:

Die Ammoniumtheorie ist für die in Rede stehenden Basen die einzig richtige, die Ammoniumoxyd-Basen sind die eigentlichen Basen, die substituirten Ammoniake (Aethylamin u. s. w.) nur secundäre Zersetzungsprodukte derselben.

Das Acetylammoniumoxyd lässt sich nicht mit den Hofmann'schen Basen der vierten Reihe zusammenstellen, es ist beständig und spaltet sich bei der Destillation nicht in Acetylamin und Wasser.

Die Entstehung des Acetylammoniumoxyds führt darauf, dass Elaylchlorid als Chlorwasserstoff-Chloracetyl, folglich das ölbildende Gas als Acetylwasserstoff betrachtet werden kann.

Die Aldehydkohlenwasserstoffe und die in den Säuren der Reihe $C_{2n}H_{2n-1}O_3$ enthaltenen Kohlenwasserstoffe sind

eben so gut Radikale, wie die der Alkohole (Methyl, Aethyl etc.), aber weniger positiv als die letzteren.

Es ist wahrscheinlich, dass die dem Aethyljodür analogen, von Cahours dargestellten Verbindungen C_6H_5Br, C_8H_7Br und $C_{10}H_9Br$ bei höherer Temperatur als 100° mit wässrigem Ammoniak dem Acetylammoniumoxyd entsprechende, vielleicht nicht flüchtige Basen liefern werden.

Es ist auch nicht unwahrscheinlich, dass das Acetylammoniumoxyd durch Behandlung mit Elaylchlorid und andern Haloidverbindungen der Alkoholradikale weitere Atome Wasserstoff verliert und dafür Atome der Radikale aufnimmt.

Das Acetylammoniumoxydhydrat ist mit dem Aldehyd-Ammoniak isomer $\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} NO + \dot{H} = C_4H_4O_2 + NH_3$, und hat mit ihm die Reaction gegen Silbersalze gemein, unterscheidet sich aber von letzterem durch seine basischen Eigenschaften und seine Beständigkeit gegenüber den Säuren und Alkalien.

XXVIII.

Verbindungen des Senföl-Schwefelwasserstoffs.

In seiner frühern Abhandlung über das Senföl hatte H. Will gefunden, dass durch Behandlung des Oels mit alkoholischer Kalilösung eine Verbindung entsteht, die mit Bleioxyd ein citronengelbes Salz $C_8H_5NS_2 + HS + PbS$ liefert. Der Verf. betrachtete diese Verbindung als Schwefelcyanallyl-Schwefelwasserstoff $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2N \end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S_2$. Gmelin nennt sie Schwefelsenfsäure und Gerhardt Allylsulpho-

carbaminsäure $\begin{matrix}NH\\C_6H_5\end{matrix}\begin{matrix}CS_2S\\HS\end{matrix}$. Nach den neuern Untersuchungen des Verf. (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 59) lässt sich das Senföl ganz in diese Sulphosäure überführen, wenn es mit alkoholischen Lösungen von Schwefelwasserstoff-Schwefelmetallen behandelt wird. Von den so erhaltenen Verbindungen hat der Verf. folgende beschrieben:

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, $C_8H_{10}N_2S_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2N\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}S_2$. Wird in farbloses Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, welches in starkem Alkohol gelöst ist, Senföl getröpfelt, so erhitzt sich die Flüssigkeit und erstarrt bald zu einem Brei von farblosen Blättern der obigen Verbindung, die nur wenig beständig ist.

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, $C_8H_6NS_4K = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2N\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S_2$, scheidet sich beim Verdunsten im luftleeren Raum in rhombischen Tafeln aus, die Krystalle werden an der Luft undurchsichtig, gelb, verlieren ihre Form und ihre volle Löslichkeit in Wasser. Die frische Lösung entwickelt beim Erwärmen keinen Geruch nach Senföl, aber sogleich beim Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd unter Fällung von AgS; auch beim trocknen Erhitzen entwickelt sich Senföl.

Senföl-Schwefelkalium.

1) $C_8H_5NS_2 + 2KS$ scheidet sich aus weingeistiger Lösung, die einen kleinen Ueberschuss von Einfach-Schwefelkalium enthält, bei gelindem Verdunsten als körniges Salz ab, welches beim Erwärmen Senföl entwickelt.

2) $C_8H_5NS_2 + KS$ krystallisirt aus der Mutterlauge, aus welcher sich das vorige Salz ausgeschieden, in schwach gelblichen Krystallen, die dem vorigen Salz sich ähnlich verhalten.

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, $C_8H_5NS_2\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}S_2 + 6\dot{H}$, bildet sich beim Vermischen warmer alkoholischer Lösung von Natriumsulfhydrat mit Senföl. Perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Blättchen, die beim Erhitzen schmelzen und Senföl entwickeln.

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium, $C_8H_5NS_2 \left.\begin{matrix}H\\Ba\end{matrix}\right\}S_2 + 4\dot{H}$, entsteht, wenn Barythydrat und Senföl mit Wasser und Weingeist vermischt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt werden oder aus der mit etwas Alkohol versetzten Lösung des Schwefelbariums bei Zusatz von Senföl. Ist sehr leicht löslich und der Natriumverbindung ähnlich.

Senföl-Schwefelbarium, $C_8H_5NS_2 + 2.BaS + 2\dot{H}$. Wird die gelbe erwärmte Lösung des rohen Schwefelbariums mit Senföl vermischt, so scheiden sich beim Erkalten oder bei Zusatz von Alkohol farblose oder schwach gelbliche Blättchen aus, die an der Luft zu einem weissen Pulver zerfallen, nach Senföl riechen, in der Wärme schmelzen und stärker erhitzt verglimmen. Die Krystalle scheinen unter andern Bedingungen mit anderm Wassergehalt, nämlich mit 6 Atomen $\dot{H}$, sich auszuscheiden.

Senföl - Schwefelwasserstoff - Schwefelcalcium bildet eine schwach gelblich gefärbte durchsichtige Gallerte, die beim Trocknen unter Senföl-Entwicklung zerfällt, wenn Kalkmilch mit Senföl und etwas Weingeit vermischt und hierauf mit Schwefelwasserstoff übersättigt wird. Die klare Lösung muss im Wasserbad verdunstet werden.

XXIX.

Ueber die Substitutionsprodukte, welche bei Einwirkung der Salpetersäure auf Baumwolle entstehen.

Von

Edw. Ash Hadow.

(Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII, 3. Oct. 1854. p. 200.)

Die abweichenden Angaben über die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle, unter denen übrigens die von

Hecker und Schmidt, Fehling und v. Kerkhoff und Reuter (s. dies Journ. XL, 262) nicht erwähnt werden, haben den Verf. veranlasst, neue Untersuchungen vorzunehmen, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Entstehung der löslichen Verbindung gewendet wurde.

Da ein geringer Unterschied in der Stärke der Salpetersäure einen wesentlichen Einfluss auf das Resultat hat, so bediente sich der Verf. zur Darstellung der Verbindungen stets eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure. Am vortheilhaftesten zeigte sich das Gemenge von 1 At. $\dot{H}\ddot{N}$ mit 2 At. $\dot{H}\ddot{S}$. Wurde dieses in steigender Stufenfolge mit 1 — 5 At. $\dot{H}$ versetzt, so waren die procentige Zunahme der Baumwolle und die Eigenschaften des Produktes veränderlich, denn 100 Theile Baumwollen wurden:

durch $\dot{H}\ddot{N}, 2\dot{H}\ddot{S}, \dot{H}$	zu 177 Th.	unlöslich in Aether +	
„ „ „ 2 $\dot{H}$	„ 176 „	½ Alkohol, nur das letzte	
„ „ „ 3 $\dot{H}$	„ 171,7 „	Prod. wurde ein wenig angegriffen.	
„ „ „ $3\frac{1}{3}\dot{H}$	„ 166,4 „	völlig löslich.	
„ „ „ $3\frac{2}{3}\dot{H}$	„ 160,5 „		
„ „ „ 4 $\dot{H}$	„ 157 „	leicht löslich.	
„ „ „ 5 $\dot{H}$	„ 140 „	cca. in grossem Maass löslich.	

Inzwischen war es immer schwer, bei Wiederholung der genannten Experimente unter genau denselben Verhältnissen dieselben Resultate wieder zu erhalten. Die angewendete Baumwolle war bei 100° C. getrocknet und in dem Trockenrohr gewogen worden.

Die gewonnene, mit destillirtem Wasser ausgewaschene Schiessbaumwolle wurde 24 Stunden lang über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet, wobei sie nichts verlor. Trockne bei Wärme unter 100° C. zersetzt sie. Die Säuren waren in bedeutendem Ueberschuss, verglichen mit der Baumwolle, vorhanden und die letztere blieb mehre Stunden darin. Es wurde jedoch nie ein constantes Resultat erhalten, sondern die Zunahme der Baumwolle wechselte von *40 p. C.* an aufwärts. In etwas erwärmtem Säuregemis-

löst sich stets von der Baumwolle; während $\dot{H}\ddot{N}, 2\dot{H}\ddot{S}, 3\dot{H}$ bei 15° C. ein in Aether + 1/8 Alkohol lösliches Produkt erzeugt, giebt dasselbe Gemisch bei 55° C. ein unlösliches, und die mehr als 3 $\dot{H}$ enthaltenden Gemenge erzeugen sowohl bei 15° C. als bei 55° C. lösliche Verbindungen. Die Lösungen unterscheiden sich aber wesentlich von einander, denn die bei 15° C. gebildete Verbindung, 6 Gran in der Unze, bildet dicke leimähnliche Lösungen, während eine eben solche Lösung von dem bei 55° entstandenen Collodium sehr dickflüssig ist und vorzüglich zu photographischem und chirurgischen Gebrauch sich eignet, da sie beim Verdunsten eine dichte zähe und dauerhafte Membran hinterlässt. Am besten zur Bereitung der Collodiumwolle ist das Gemenge aus $\dot{H}\ddot{N}, 2\dot{N}\ddot{S}, 3\frac{1}{2}\dot{H}$, welches aus 89 Th. Salpetersäure von 1,424 und 104 Th. Schwefelsäure von 1,833 erhalten wird, und Anwendung einer Temperatur von + 55° C. Stärkere Säuren machen das Produkt leicht theilweis unlöslich.

Da die Gewichtsermittlung der einmal eingetauchten Baumwolle kein befriedigendes Resultat für die Beurtheilung ihrer Zusammensetzung gab, so wurde die wiederholte Eintauchung versucht. Es wurden in ein Gemisch von 2 Vol. der stärksten Schwefelsäure und 1 Vol. farbloser Salpetersäure von 1,521 spec. Gew. 27,5 Grm. einige Stunden lang eingetaucht und dieselben wogen 49,88 Grm., nach wiederholtem Eintauchen 49,62 Grm., es hatte also eine Gewichtsvermehrung von 81,34 p. C. stattgefunden. In einem Gemisch von $\dot{H}\ddot{N}, 2\dot{H}\ddot{S}$ und 4$\dot{H}$ betrug die Gewichtszunahme beim ersten Eintauchen 58,7, beim zweiten 62,9, beim dritten 64 p. C. Bei einem dritten Versuch, in welchem eine mittlere Menge Wasser zwischen 3 und 4 Atomen zu den Säuren gesetzt wurde, ergab sich beim ersten Eintauchen eine Gewichtsvermehrung von 67,3, beim zweiten von 70, beim dritten von 71,4 p. C.

Es scheinen daher wenigstens drei verschiedene Verbindungen der Baumwolle zu existiren, die eine Gewichtsvermehrung von 100 Baumwolle auf 164, 172 und 18[illegible] entsprechen.

Wird die Schiessbaumwolle mit einer völlig gesättigten alkoholischen Lösung von KS + HS in der Kälte 24 Stunden in Berührung gelassen, so zerlegt sie sich vollkommen und es bleibt reine Baumwolle mit allen ihren frühern Eigenschaften zurück, während $\dot{K}\ddot{N}$ und ein wenig Ammoniak sich in der Lösung befinden. Die ausgeschiedene Baumwolle bestand aus $C_{12}H_{10}O_{10}$ und war völlig stickstofffrei. Diese Zerlegung konnte aber nicht zur Bestimmung des Stickstoffs benutzt werden, da die Lösung nicht erhitzt und auch nicht mit einer Säure versetzt werden durfte, ohne dass bedeutende Fehlerquellen entstanden.

Löst man Schiessbaumwolle in kalter concentrirter Schwefelsäure, so geschieht dies bekanntlich ohne irgend eine Gasentwicklung, und wird diese Lösung auf einmal in das 5—6fache Volum Wasser gegossen, so bleibt die Flüssigkeit klar und kann sogar gekocht werden. Verdünnt man aber die schwefelsaure Lösung nur mit 1 oder 2 Vol. Wasser, so entwickeln sich unter Aufbrausen Oxydationsstufen des Stickstoffs und Kohlensäure und wird die concentrirte schwefelsaure Lösung erhitzt, so entweicht blos Kohlensäure und beim nachmaligen Verdünnen Stickoxyd. Zur Ermittlung des Stickstoffgehalts wurde daher $\dot{K}\ddot{C}r_2$ angewendet, welches $\ddot{N}$ und $\ddot{N}$ sogleich in $\ddot{N}$ überführt, aber $\ddot{N}$ nicht angreift. Die Lösung der Schiessbaumwolle in kalter Schwefelsäure wurde zu einer starken Lösung von $\dot{K}\ddot{C}r_2$, welche sich in einer Retorte befand, gegossen, die entstandene Salpetersäure abdestillirt und nach Pelouze's Methode austitrirt. In einem andern Versuch wurde dann die Menge Baumwolle durch Zerlegung mittelst KS + HS bestimmt.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

	I.				II.			III.		
	a.	b.	c.	berechn.	a.	b.	ber.	a.	b.	ber.
Baumwolle	55,13	54,6	55,19	54,54	58,34	57,56	57,45	60,96	60,36	60,67
NO_4—H	—	—	44,07	45,46	—	—	42,55	—	—	39,33

I. ist dargestellt durch wiederholtes Eintauchen in eine Säure $\dot{H}\ddot{N}, 2\dot{H}\ddot{S}, 3\dot{H}$, war ganz unlöslich in Aether-Alkohol und äusserst explosiv, löslich in Essigäther. 100 Th.

Baumwolle hatten sich vermehrt zu 181,34, die Rechnung verlangt 183,3. Die Formel ist

$$C_{36}H_{21}O_{30}9.NO_4 = C_{36}\overset{H_{21}}{9NO_4}O_{30} \text{ oder einfacher } C_{12}\overset{H_7}{3NO_4}O_{10}.$$

II. dargestellt durch mehrfaches Eintauchen in $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, $2\dot{H}\ddot{S}, 3\frac{1}{2}\dot{H}$; war völlig löslich in Aether-Alkohol, unlöslich in Essigsäure und explosiv. 100 Th. Baumwolle wurden zu 171,4, die Rechnung verlangt 174. Die Formel ist

$$C_{36}H_{22}O_{30}8.NO_4 = C_{36}\overset{H_{22}}{8NO_4}O_{30}.$$

III. dargestellt durch $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}, 2\dot{H}\ddot{S}, 4\dot{H}$. Sehr löslich in Aether, aber auch in Eisessig, sehr entzündlich. 100 Th. Baumwolle hatten sich zu 164 Th. vermehrt, die Rechnung verlangt 164,8. Formel:

$$C_{36}H_{23}O_{30}7NO_4 = C_{36}\overset{H_{23}}{7NO_4}O_{30}.$$

Es giebt aber auch ausser den angeführten Verbindungen noch eine mit dem Xyloïdin isomere oder identische, welche durch einmaliges Eintauchen der Baumwolle in das Gemisch $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}, 2\dot{H}\ddot{S}, 4\dot{H}$ entsteht, dabei eine Gewichtsvermehrung von ungefähr 59 p.C. erfährt und völlig löslich in Eisessig ist. Die Formel dieser Verbindung ist wahrscheinlich:

$$C_{36}\overset{H_{24}}{6NO_4}O_{30}.$$

Dieselbe unterscheidet sich von den vorigen dadurch, dass ihre Fasern nicht wie die der in Aether löslichen Verbindungen beim Trocknen durchsichtig werden, und daher kommt es, dass manche Collodiums beim Trocknen matt und undurchsichtig sind, abgesehen von der etwaigen Anwesenheit von Wasser im Lösungsmittel.

Bekanntlich löst Kalilauge Schiessbaumwolle zu einer Flüssigkeit auf, welche Silbersalze unter Bildung eines metallischen Spiegels reducirt. Hält man die Temperatur während der Lösung unter 66° C., so entwickelt sich kein Ammoniakgas und es bildet sich eine schwarze syrupsartige Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt einen Niederschlag giebt. Das

Filtrat davon enthält $\dot{K}\dddot{N}$ und $\dot{K}\ddot{N}$. Die Bleiniederschläge, mit HS zersetzt, liefern eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die sauer ist und Silbersalze reducirt. Sie enthält Oxalsäure, welche aber schon bei der Lösung der Schiessbaumwolle in kalter Kalilauge sich zeigt und eine andere Säure, die nur mit Ammoniak ein sehr undeutlich krystallinisches Salz giebt, und aus neutraler Lösung Kalk-, Baryt- und Cadmiumsalze fällt wie die Zuckersäure. Der Verf. nennt diese Säure vorläufig *Pyroxylinsäure* und lässt es dahingestellt, ob sie mit Zuckersäure identisch sei oder nicht. Die Verunreinigung der Säure mit hartnäckig anhaftendem Farbstoff macht die Entscheidung ungewiss, die Versuche sprechen nicht dafür, denn das saure Kalisalz krystallisirt nicht und die Salze der oben erwähnten Basen lösten sich in heissem Wasser nicht besser als in kaltem, was doch bei jenen zuckersauren Salzen der Fall ist.

XXX.

Zwei homologe Glucoside.

In Anschluss an seine frühere Untersuchung über das Jalappenharz aus *Convolv. Schiedean.* (s. ds. Journ. LVII, 454) hat W. Mayer (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 125) auch das Harz aus den Rhizomen von *Ipomoea orizabensis Pell.*, das Jalappenharz aus sogen. stenglicher Wurzel, untersucht und gefunden, dass auch dieses ein Glucosid und zwar mit dem ersteren homolog sei.

Durch wässrige Alkalien oder alkalische Erden lösen sich die in Wasser unlöslichen Glucoside auf und bilden unter Aufnahme von Wasser Säuren von schwacher Verwandtschaftskraft, die übrigens dieselben Spaltungsprodukte e die Glucoside selbst geben. Die Zuckerpaarlinge beben aus $C_nH_{n-1}O_7$, verbinden sich mit Alkalien, ver- aber, von diesen abgeschieden, Wasser und bestehen

dann aus $C_nH_{n-3}O_5+\dot{H}$, die Barytverbindung aus $C_nH_{n-3}O_5+\dot{B}a$ bei 100° getrocknet. Sie scheiden sich aus Alkohol oder Aether krystallisirt aus, reagiren sauer und bilden zum Theil krystallisirte Salze.

Durch schmelzende Alkalien werden die Glucoside theils unter Wasserstoffentwicklung in Oxalsäure, theils in die Säuren $C_nH_{n-2}O_6$ zersetzt.

Auch Emulsin zerlegt die Glucosidsäuren in Zucker und den Paarling. Salpetersäure wirkt heftig auf die Glucoside ein und bildet Oxalsäure und Ipomsäure $C_{10}H_9O_4$.

Da die Verbindungen der Säuren mit Basen keine sichern Anhaltspunkte für die Atomgewichtsbestimmung geben, so erklärt der Verf. die Formel, welche er früher dem Rhodoretin und der Rhodeoretinsäure gegeben, für falsch. Auch schlägt er vor, den Namen Rhodeoretin zu verwerfen und für das Harz aus *Convolvul. Schiedean.* den Namen *Convolvulin* und für das aus *Ipom. orizab.* den Namen *Jalappin* aufzunehmen. Die entsprechenden Säuren heissen dann Convolvulin- und Jalappinsäure, die Paarlinge des Zuckers Convolvulinol und Jalappinol und nach Verlust des 1 At. Wasser Convolvulinol- und Jalappinolsäure.

Die Formeln stellen sich dann so:

Convolvulin	$C_{62}H_{50}O_{32}$.
„ säure	$C_{62}H_{53}O_{32}$.
Convolvulinol	$C_{26}H_{25}O_7$.
„ säure	$C_{26}H_{24}O_6$.
Jalappin	$C_{68}H_{56}O_{32}$.
„ säure	$C_{68}H_{59}O_{35}$.
Jalappinol	$C_{32}H_{31}O_7$.
„ säure	$C_{32}H_{30}O_6$.

Der Uebergang der Glucoside in die Säuren erfolgt also unter Aufnahme von 3 At. Wasser, die Spaltung der Säuren in Zucker und den Paarling unter Aufnahme von 8 At. Wasser ($C_{62}H_{53}O_{35}$ und $8\dot{H}=C_{26}H_{25}O_7$ und $3C_{12}H_{12}O_{12}$) $C_{68}H_{59}O_{35}$ und $8\dot{H}=C_{32}H_{31}O_7$ und $3C_{12}H_{12}O_{12}$) und der Uebergang des Paarlings in seine entsprechende Säure unter Ausscheidung von 1 At. Wasser.

Die Oxydation der Paarlingssäuren durch Salpetersäure geht so vor sich:

$$C_{26}H_{24}O_6 \text{ und } 6\ddot{\dot{N}} = 2.\underbrace{C_{10}H_9O_4}_{\text{Ipomsäure.}}, 3.\underbrace{C_2HO_4}_{\text{Oxalsäure.}} \text{ und } 3\dot{H}$$

$$C_{32}H_{30}O_6 \text{ und } 11\ddot{\dot{N}} = 2.C_{10}H_9O_4, 6.C_2HO_4 \text{ und } 6\dot{H}$$

Die Ipomsäure ist wahrscheinlich zweibasisch und gehört vielleicht in dieselbe Reihe wie Bernsteinsäure, Korksäure etc.

XXXI.

Nitroglycerin und dessen Zersetzungsprodukte.

Die zur Untersuchung verwendete Substanz stellte R. Railton (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII, No. 3, pag. 222, Octbr. 1854*) auf folgende Art dar: In ein aus gleichem Volum concentrirter Schwefel- und Salpetersäure bestehendes, durch eiskaltes Wasser stets kühl gehaltenes Gemisch wurde syrupsdickes Glycerin tropfenweise eingetragen und dann geschüttelt. Die nach einiger Zeit oben aufschwimmende ölartige Flüssigkeit wurde in destillirtem Wasser mehrmals ausgewaschen und mittelst Fliesspapier so viel als möglich vom Wasser befreit. Unter der Luftpumpe liess sich das Nitroglycerin nicht trocknen, da es sich schnell zersetzte. Der Verf. bestimmte daher blos das Verhältniss der $\ddot{C}:N$ nach Liebig's Art in einer 36 Zoll langen Verbrennungsröhre, worin das mit $\dot{C}u$ gemengte Nitroglycerin 18 Zoll und metallisches Kupfer 8 Zoll einnahmen.

Es ergab sich, dass in den gemischten Gasen Stickstoff nahezu die Hälfte der Kohlensäure ausmachte und die Bildung des Nitroglycerins findet daher wahrscheinlich nach der Gleichung statt:

$$C_6H_8O_6 \text{ und } 3\ddot{\dot{N}} = C_6\overset{H_5}{3NO_4}O_6 \text{ und } 3\dot{H}.$$

Das Nitroglycerin ist schwerer als Wasser und darin ein wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether löslich. Mit siedender Kalilauge zersetzt es sich in $\dot{K}\ddot{\ddot{N}}$ und Glycerin. Als Kalilauge von nahezu gleichem spec. Gewicht mit Glycerin einige Stunden lang gekocht wurde, wurde die Lösung homogen und bei Neutralisation mit Schwefelsäure setzte sich sofort $\dot{K}\ddot{\ddot{S}}$ ab. Die übrigbleibende Lösung gab beim Verdampfen ein Salz, welches durch Umkrystallisiren als reines $\dot{K}\ddot{\ddot{N}}$ sich auswies. Das mit Alkohol ausgezogene Glycerin gab nach Verdunsten des Alkohols an Aether kein Nitroglycerin mehr ab, und entwickelte mit $\dot{K}\ddot{\ddot{S}}+\dot{H}\ddot{\ddot{S}}$ erhitzt den bekannten Geruch.

Auf analoge Weise behandelt bildet sich auch bei Zersetzung des Nitrobenzids eine Flüssigkeit, in welcher deutlich die Anwesenheit der Salpetersäure nachzuweisen ist.

XXXII.

Ueber den Ammoniakgehalt des normalen Harns.

Von

C. Neubauer,

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Harns gehört auch das Ammoniak, über dessen Vorkommen im normalen aber noch manche Zweifel obwalten. Es ist nicht zu verkennen, dass die Feststellung des Ammoniakgehalts des normalen Harns bei manchen pathologischen Zuständen von nicht geringer Wichtigkeit sein wird, da wir ja bei vielen fieberhaften Zuständen dasselbe in nicht geringer Menge auftreten sehen. Allein bevor wir zur Beantwortung dieser Aufgabe schreiten können, müssen wir eine Methode haben, von deren Zuverlässigkeit man vollkommen überzeugt ist.

Es ist eine bekannte Sache, dass die Auffindung und Bestimmung des Ammoniaks im normalen Harn mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist. Wie leicht zersetzen sich bekanntlich die Farb- und Extractivstoffe, wie gern geht der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak über, besonders sobald obige Stoffe ihm zur Seite stehen. Diesen Ursachen ist es sicherlich zuzuschreiben, dass man über das Vorkommen und die Menge des Ammoniaks im normalen Harn noch nicht ganz im Klaren ist.

Liebig sagt in seiner schönen Arbeit über die Constitution des Harns der Menschen etc. Folgendes über diesen Gegenstand:*)

„Das Ammoniak ist ein Produkt der Fäulniss stickstoffhaltiger Materien und dürfte als solches nur ein zufälliger Bestandtheil des Thierkörpers und seiner Secrete sein. In Folge von Vorgängen, welche unabhängig von dem Lebensprocess sich im Organismus vollenden, können natürlich allé Flüssigkeiten im Körper reich an Ammoniak sein. Der gesunde Harn enthält aber nur sehr kleine oder sehr zweifelhafte Spuren von Ammoniak, welche wahrscheinlich schon in der Nahrung sich finden. Der frische Harn entwickelt mit Alkalien Ammoniak, allein er giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, und die Krystalle, die sich über Nacht in dieser Mischung niederschlagen, zeigen alle Eigenschaften des Kaliumplatinchlorids. Die im Organismus im gewöhnlichen Zustande sich bildende Ammoniakmenge ist ebenfalls sehr klein, denn sie reicht nicht einmal hin, um die Säuren zu neutralisiren, von welcher in dem Harn die saure Reaction herrührt.“ (?)

Liebig sagt ferner, dass das Platinchlorid sich überhaupt nicht zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn eigne, da die nie fehlenden Kalisalze des Harns, so wie das Ammoniak, welches sich durch Einwirkung dieses Reagens auf die organischen Bestandtheile des Harns bilden, es in seiner Anwendung unsicher machen.

---

*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. L, pag. 194.

Betrachten wir nun nach dieser Vorausschickung die rschiedenen Methoden, nach welchen man bis jetzt das mmoniak im Harn bestimmt hat, so ergeben sich allerngs für dieselben manche Schattenseiten.

Böcker hat zuerst versucht, den Liebig'schen Ausruch, dass der Niederschlag mit Platinchlorid kein Amoniumplatinchlorid enthalte, zu widerlegen. Er schlug zu folgenden Weg ein (Archiv f. wissenschaftliche Heilnde, Bd. I, p. 36). 20—40 Grm. Harn wurden mit 20—40 ropfen Salzsäure angesäuert und darauf mit Platinchlorid nter Zusatz von Alkohol und Aether gefällt. Der ausgeaschene Niederschlag wurde in einem Kölbchen mit einem Aetzkali in gelinder Wärme behandelt, und das ich entwickelnde Ammoniak in einer Mischung von 20 ropfen Salzsäure und absolutem Alkohol aufgefangen. Aus ieser Lösung wurde es nach Beendigung der Operation nit Platinchlorid wieder gefällt. Ich habe schon in meiner nleitung zur Harnanalyse pag. 112 meine Bedenklicheiten gegen diese Methode ausgesprochen, die sicherlich erücksichtigt werden müssen, zumal da Liebig in obiger rbeit, als auch Lehmann in seinem classischen Werke 3d. II, pag. 380) dieselben Einwürfe gegen eine derartige estimmung machen.

Wir können daher durch Böcker's Methode nicht icher die Anwesenheit des Ammoniaks im normalen Harn eweisen, viel weniger eine quantitative Bestimmung deselben, die auf Genauigkeit Anspruch machen soll, danach usführen.

Besser schon würde sich de Vry's Methode eignen, ach der das Ammoniak, nach Entfernung der Erden mit oppelt-kohlensaurem Natron, durch schwefelsaure Magnesia ls phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt wird. Bestimmt an hierbei zugleich das Ammoniak, welches möglicherreise mit den Erden gefällt sein kann, sorgt man ferner ür eine genügende Menge von phosphorsaurem Natron, o fallen sicherlich die Resultate genauer aus, als nach Böcker's Methode, allein der Weg wird dadurch umständlich und weniger leicht zugänglich.

Boussingault hat in neuerer Zeit diesen Gegenstan wieder aufgenommen und ausführliche Untersuchunge über den Ammoniakgehalt des Harns der Menschen un Thiere mitgetheilt. Boussingault bedient sich dar einer neuen Methode, die sich darauf stützt, dass aus ge lösten Ammoniaksalzen alles Ammoniak entwickelt werde kann, wenn man sie mit kohlensaurem Natron oder Aetz kalk im Vacuo bei 40—50° zur Trockne verdunstet, un dass dagegen Harnstoff bei einer gleichen Behandlun nicht zersetzt wird (dies. Journ. Bd. LI, pag. 281). Be diesen Versuchen fehlte der Beweis, dass durch vorherig Entfernung der Farb- und Extractivstoffe die Resultat sich gleich bleiben. Es ist hauptsächlich dieser Punkt, au den Lehmann aufmerksam macht, indem er fragt: Sollte denn aber die stickstoffhaltigen Materien des Harns, z. B die s. g. Extractivstoffe desselben, die noch leichter al Harnstoff sich zersetzen, nicht unter jenen Bedingunge Ammoniak entwickeln können?

So stehen augenblicklich die Ansichten über das Vor kommen und die Quantität des Ammoniaks im normale Harn.

Die augenfällige Wichtigkeit des Gegenstandes bewo mich, unter Mithülfe des Herrn Dr. Genth die Sach noch einmal aufzunehmen und alle etwaigen Zweifel z beseitigen.

In meiner Anleitung zur Harnanalyse theilte ich p. 11 eine Methode von Schlösing zur Ammoniakbestimmun mit, die darauf beruht, dass eine freies Ammoniak enthal tende wässrige Lösung an der Luft ihr Ammoniak bei ge wöhnlicher Temperatur schon nach relativ kurzer Zeit ver dunsten lässt, wenn sie sich in einem möglichst flache Gefäss in nicht zu hoher Schicht befindet. Das dabei ent weichende Ammoniak wird an eine titrirte Schwefelsäur gebunden und maassanalytisch bestimmt. Diese Method ist mit reinem Salmiak etc. sehr häufig in unserem Labo ratorium ausgeführt worden und hat sehr befriedigend Resultate geliefert (Fresenius, quant. Analyse, 3. Aufl *pag. 141).*

Ich hatte damals bei der Herausgabe meiner Anleitung zur Harnanalyse nicht Zeit, diese Methode zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn kritisch zu prüfen, was ich jetzt gethan habe. Bei der Ammoniakbestimmung im Harn nach dieser Methode scheinen mir folgende Punkte berücksichtigt und beobachtet werden zu müssen:

1) Entwickelt sich aus frischem Harn, wenn derselbe 48 oder 96 Stunden sich selbst überlassen bleibt, Ammoniak?
2) Wie verhält sich reiner Harnstoff in der Kälte gegen Kalkhydrat?
3) Wie viel Ammoniak entwickelt frischer Harn mit Kalkhydrat in 48 Stunden?
4) Ist noch eine weitere Ammoniakentwicklung nach ferneren 48 Stunden zu bemerken?
5) Vermehrt ein Zusatz von Farbstoff die Ammoniakmenge des normalen Harns?
6) Entwickeln zwei Proben desselben Harns gleichviel Ammoniak, wenn die eine direct und die andere nach vorheriger Entfernung der Farb- und Extractivstoffe zur Bestimmung genommen wird?
7) Welche Resultate giebt nach dieser Methode:
   a. 10 C. C. frischer Harn?
   b. 10 C. C. desselben, aus dem zuvor die Farbstoffe entfernt waren?
   c. 10 C. C. desselben, denen aber eine genau bekannte Menge Salmiak zugesetzt war?

Die zuerst aufgestellte Frage, ob frischer Harn für sich allein in 48 Stunden Ammoniak entwickele, konnte ich auf keine einfachere Art beantworten, als dass ich denselben neben titrirter Schwefelsäure in den Schlösing'schen Apparat brachte. Es wurde hierzu einmal ganz normaler frischer Morgenharn eines Mannes und einmal Harn von einem an Icterus leidenden, der sehr viel Cholepyrrhin enthielt, genommen. Beide Proben waren, nach 48 Stunden, bei einer Temperatur von 13 — 16° C. in die saure Gährung übergegangen, sie reagirten daher stärker sauer, hatten ein Sediment von saurem harnsauren

Natron und freier Harnsäure gebildet und natürlich keine Spur von NH_3 an die titrirte Schwefelsäure abgegeben.

Die Prüfung des reinen Harnstoffs wurde eben so vorgenommen. Je 0.1 bis 2 Grm. in 10—35 C. C. Wasser gelöst, wurden 48 — 96 Stunden theils mit wenig, theils mit viel Kalkmilch in den Apparat gebracht; es liess sich aber nicht die geringste Sättigung der Schwefelsäure bemerken, so dass also ersichtlich ist, dass reiner Harnstoff bei gewöhnlicher Temperatur durch Kalkmilch nicht zersetzt wird. Zur Beantwortung der Fragen 3., 4. und 5. stelle ich darauf folgende Versuche an:

Die zu diesen Bestimmungen dienende Schwefelsäure war durch Fällung mit Chlorbaryum genau titrirt; sie enthielt in 10 C. C. 0,5304 Grm. SO_3 und entsprach also 0,22542 Grm Ammoniak (NH_3). 10 C. C. dieser Schwefelsäure wurden durch 15,3 C. C. Natronlauge neutralisirt, jeder C. C. Natronlauge entsprach daher

$$\frac{0,22542}{15,3} = 0,01473 \text{ Grm. } NH_3.)$$

Je 10 C. C. frischer, unmittelbar vor dem Versuch gelassener, normaler Morgenharn wurden zur Analyse genommen.

Zur Sättigung der 10 C. C. Schwefelsäure wurden nach 48 Stunden 13,7 und 13,75 C. C. Natronlauge verbraucht.

Durch Ammoniak ersetzt waren also 15,3 — 13,7 = 1,6 C. C. und 15,3 — 13,75 = 1,55 C. C. Natronlauge.

1 C. C. entsprach 0,01473 Grm. NH_3.

Der Harn enthielt also in 10 C. C.

1) 0,023568 Grm. NH_3.
2) 0,022831 „ „

Im Durchschnitt 0,023199 Grm.
= 0,23199 p. C. NH_3.

Dieselben Proben wurden darauf mit neuer Schwefelsäure noch einmal 48 Stunden der Ruhe überlassen; es war kein Ammoniak mehr entwickelt; die 10 C. C. Harnes erforderten genau 15,3 C. C. Natronlauge [illegible]

Ganz derselbe Versuch wurde mit anderem ganz frischen Morgenharn einer anderen Person wiederholt. Diesmal war in 2 Versuchen nur 1 C. C. Natronlauge durch NH_3 ersetzt. Dieser Harn enthielt also 0,1473 p. C. NH_3. Nach weiteren 48 Stunden war auch diesmal keine Ammoniakentwicklung mehr zu bemerken.

Zu einer dritten Versuchsreihe wurde ebenfalls frischer Morgenharn genommen und zwar 10 C. C. direct, 10 C. C. mit Zusatz von reinem Harnstoff und endlich 10 C. C. mit Zusatz einer nicht geringen Menge eines sehr stark tingirten schleimigen Sediments eines Syphilitischen. Alle drei Proben gaben dasselbe Resultat, es wurden genau 0,7 C. C. Natronlauge durch NH_3 ersetzt. Dieser Harn enthielt also 0,1031 p. C. NH_3.

Hiernach scheint es mir erwiesen, dass auch frischer normaler Harn Ammonsalze enthält, und zwar stimmen meine Resultate ziemlich mit den von Boussingault gefundenen überein.

	Boussingault.				
Mann	von	46	Jahren	1,40	pro mille.
„	„	20	„	1,14	„ „
„	„	46	„	1,27	„ „
Frau	„	17	„	1,66	„ „

Dagegen ergaben meine Bestimmungen:

Mann	von	36	Jahren	2,31	pro mille.
„	„	36	„	1,47	„ „
„	„	24	„	1,03	„ „

Es blieb jetzt hauptsächlich noch die Frage zu erledigen, ob dieses gefundene Ammoniak nicht erst durch die Einwirkung der Kalkmilch auf die Farb- und Extractivstoffe des Harns gebildet und also nicht ursprünglich schon im normalen Harn enthalten war. Um hierüber Auskunft zu erhalten, wurden die Versuche in der Art modificirt, dass neben einem Harn mit Farbstoff ein zweiter Versuch mit demselben Harn gemacht wurde, aus dem zuvor die genannten Stoffe durch eine Mischung einer Bleizuckerlösung mit Bleiessig entfernt waren.

Da mir gerade der Harn eines an Icterus leidenden Mannes zu Gebote stand, so wählte ich zu diesen Versuchen zuerst diesen.

10 C. C. dieses stark tingirten Harns wurden direct mit Kalkmilch in den Apparat gebracht.

20 C. C. desselben wurden aber mit 20 C. C. der Bleilösung gefällt, filtrirt und von dem wasserklaren, vollkommen farblosen Filtrate 20 C. C. (entsprechend 10 C. C. Harn) eben so zum Versuch genommen.

In beiden Fällen wurden 0,6 C. C. Natronlauge durch Ammoniak ersetzt.

(Die titrirte Schwefelsäure enthielt wie vorhin in 10 C. C. 0,5304 Grm. SO_3, von der jetzt benutzten Natronlauge wurden aber 21 C. C. erfordert. 1 C. C. der Natronlauge entsprach also 0,01074 Grm. NH_3.)

Die beiden Harnproben enthielten also 0,0644 p. C. NH_3.

Derselbe Versuch wurde mit normalem Morgenharn von gelber Farbe (Vogel's Farbentabelle) wiederholt.

Beide Proben, sowohl die mit Bleilösung ausgefällte, als auch die andern, hatten so viel NH_3 als 1,2 C. C. Natronlauge entspricht, entwickelt.

Dieser Harn enthielt also 0,1288 p. C. NH_3.

Ein dritter Versuch wurde mit icterischem Harn gemacht, in welchem sehr viel Cholepyrrhin enthalten war. (Die zum Zurücktitriren bei diesen und den folgenden Versuchen dienende Natronlauge entsprach in 1 C. C. 0,0102 Grm. NH_3; 10 C. C. der titrirten Schwefelsäure wurden also durch 22,1 C. C. gesättigt.)

1. *Harn ohne Farbstoff.* Das aus 10 C. C. entwickelte NH_3 entsprach 1 C. C. Natronlauge. Der Harn enthielt also 0,102 p. C. NH_3.

2. *Harn mit Farbstoff.* Das aus 10 C. C. entwickelte NH_3 entsprach 1,05 C. C. Natronlauge. Der Harn enthielt also 0,107 p. C. NH_3.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich also, dass durch die Gegenwart der Farbstoffe die Resultate gar nicht geändert werden, dass es also gleichgültig ist, ob man dieselben zuvor entfernt oder nicht.

Zur Beantwortung der letzten Frage wurden:

1) 10 C. C. frischer Morgenharn direct mit Kalkmilch behandelt. Nach 48 Stunden entsprach das entwickelte NH_3 0,8 C. C. Natronlauge. Der Harn enthielt also 0,081 p. C. NH_3.

2) 10 C. C. desselben Harns ohne Farbstoff (20 C. C. Mischung) hatten nach 48 Stunden dieselbe Menge NH_3 entwickelt; es waren 0,8 C. C. Natronlauge gesättigt.

Nach ferneren 48 Stunden hatten beide Proben nicht die geringsten Mengen von NH_3 mehr ausgegeben.

3) 10 C. C. desselben Harns wurden 0,2343 Grm., bei 100° getrockneter, Salmiak zugesetzt.

Nach Beendigung des Versuchs wurden zur Sättigung der 10 C. C. Schwefelsäure 14,1 C. C. Natronlauge verbraucht. Das entwickelte NH_3 entsprach also 22,1 — 14,1 = 8 C. C. Natronlauge.

Die 10 C. C. Harn allein entsprachen 0,8 C. C. Natronlauge; es bleibt also für den zugesetzten Salmiak 8,0 — 0,8 = 7,2 C. C.

7,2 C. C. Natronlauge entsprechen (7,2 × 0,0102) 0,07344 Grm. NH_3 und dieses (17 : 53,46 = 0,07344 : x) = 0,2309 Grm. Chlorammonium. Für die zugesetzten 0,2343 Grm. NH_4CO, wurden also 0,2309 Grm. wieder gefunden.

Dieselben Versuche wurden mit frischem Morgenharn eines Mannes von 24 Jahren wiederholt:

1) 10 C. C. dieses Harns direct mit Kalkmilch behandelt. Das entbundene Ammoniak entsprach 1,25 C. C. Natronlauge. Der Harn enthielt also 0,1275 p. C. NH_3.

Nach ferneren 48 Stunden war kein NH_3 mehr entwickelt.

2) 10 C. C. desselben Harns wurden mit 0,1744 Grm. Salmiak versetzt.

Nach Beendigung des Versuchs wurden zur Sättigung der 10 C. C. Schwefelsäure 15,4 C. C. Natronlauge verbraucht. — Das entwickelte NH_3 entsprach also 22,1 — 15,4 C. C. = 6,7 C. C. Natronlauge. Die 10 C. C. Harn allein entsprachen 1,25 C. C., bleibt also für den zugesetzten

Salmiak 6,7 — 1,25 = 5,45 C. C. Natronlauge. 5,45 C. C. entsprachen (5,45 × 0,0102) = 0,05559 Grm. NH_3, und dieses (17 : 53,46 = 0,05559 : x) = 01747 Salmiak.

Für 0,1744 Grm. wurden also 0,1747 Grm. Salmiak wieder gefunden.

Was nun schliesslich die Ausführung der Methode betrifft, so kann dieselbe ganz so vorgenommen werden, wie ich sie in meiner Harnanalyse pag. 113 beschrieben habe. — Auf eine mattgeschliffene Glasplatte stellt man ein flaches Gefäss von Glas oder Porzellan, in welchem 10 oder besser 20 C. C. des zu prüfenden Harns sich befinden. Aus einem Glasstab biegt man darauf ein Dreieck, legt dieses auf das Schälchen und stellt darauf ein flaches Gefäss mit niedrigen Rändern, welches 10 C. C. der titrirten Schwefelsäure enthält. Ueber das Ganze stülpt man eine unten abgeschliffene Glasglocke, so dass auf diese Weise ein hermetisch verschlossener Raum erhalten wird. Ist der Apparat vorgerichtet, so hebt man die Glocke auf, bringt zu dem Harn aus einer unten nicht ausgezogenen Pipette eine hinreichende Menge Kalkmilch (10 C. C.) und setzt sogleich die Glocke wieder fest auf. Nach 48 Stunden ist aus 10 oder 20 C. C. Harn alles Ammoniak ausgetrieben und von der Schwefelsäure absorbirt. Titrirt man die nicht gesättigte Säure mit Natronlauge zurück, so bekommt man die durch das Ammoniak gesättigte und dadurch den Ammmoniakgehalt des geprüften Harns.

Aus meinen angestellten Versuchen ergab sich allerdings bei ganz normalem frischen Harn, dass derselbe für sich allein in 48 Stunden noch nicht in die alkalische Gährung übergeht. Diese Versuche können aber für alle Fälle nicht als Maassstab angenommen werden, da bekanntlich mancher Harn schon sehr bald alkalisch wird. Ich halte es daher für sicherer, neben der eigentlichen Ammoniakbestimmung immer einen Gegenversuch zu machen, indem man nämlich eine gleiche Menge desselben Harns ohne Kalkmilch in einen zweiten Apparat neben Schwefelsäure bringt, um sein Verhalten beobachten zu können. — Sollte man mit einem leicht zersetzbaren Harn zu thun haben, so ist es dann sicherer die Farb- und

Extractivstoffe zuvor zu entfernen. Zu diesem Zwecke bereitet man sich eine Mischung von Bleizuckerlösung und Bleiessig, beide zu gleichem Volum, misst darauf 30 C. C. Harn ab, versetzt mit eben so viel Bleilösung, filtrirt und nimmt von dem wasserklaren Filtrat 20 C. C. (entsprechend 10 C. C. Harn) zur Ammoniakbestimmung.

Bei einem normalen wenig tingirten frischen Harn ist dieser Umweg völlig unnöthig, wie sich aus meinen Versuchen ergeben hat.

Ueber die Menge des innerhalb 24 Stunden im normalen Zustande entleerten Ammoniaks, so wie über den Uebergang der Ammonsalze in den Harn, werde ich meine erhaltenen Resultate folgen lassen.

Wiesbaden, im Januar 1855.

XXXIII.

Notizen.

1) *Chemische Mittheilungen*

Von James Spencer.

(Quaterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII, No. 3. p. 244.)

1. *Neue Verbindung, erhalten durch Einwirkung von Chlorjod auf Benzin.*

Da Benzin als Phenylwasserstoff, $C_{12}H_5 + H$, betrachtet werden kann, so schien die Einwirkung des Chlorjods auf dasselbe die Entstehung des Phenyljodids zu versprechen.

Das flüssige Chlorjod, welches man als JCl betrachtet, aber wahrscheinlich nicht ganz rein ist, scheint keine wesentliche Wirkung auf Benzin zu haben, dagegen wirkt das feste Chlorjod sehr heftig ein.

Es wurden kleine Mengen Benzin nach und nach zu kühl gehaltenem festen Chlorjod hinzugefügt, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Beim Erkalten der Flüssigkeit

krystallisirte viel Jod heraus und ein anderer Theil blieb im überschüssigen Benzin gelöst. Nachdem dieses abgegossen und das freie Jod vom festen Rückstand mit kaltem Alkohol abgewaschen war, blieb eine körnige Substanz übrig, die sehr wenig in kaltem, aber bedeutend in siedendem Alkohol löslich war und aus dieser Lösung in kleinen farblosen Nadeln krystallisirte. Dieselben schmolzen nicht viel über 100° C. und sublimirten bei ein wenig stärkerer Hitze unzersetzt, bei starker Hitze aber zersetzt sich ein Theil unter Ausscheidung von Jod.

Mit Kalihydrat geschmolzen erhält man bei Zusatz von Wasser eine Lösung, die Jod und Chlor enthält. Eine quantitative Analyse wurde nicht angestellt.

2. *Ein Versuch, die der Benzoësäure homologen Säuren aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zu erhalten.*

Aus vorher angedeuteten Gründen schien es nicht unwahrscheinlich, aus Benzin und Cyanchlorid das Phenylcyanid zu erhalten. Es wurde ganz reines und trocknes Chlorcyan durch Benzin geleitet und letzteres schliesslich bis nahe zum Sieden erhitzt, aber keine Einwirkung fand statt.

3. *Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf ein Gemenge von Aceton und Alkohol.*

Auf analoge Weise wie Williamson die Verbindung des Wein- und Fuseläthers erhielt, wurde die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Alkohol und Aceton versucht. Zwei Volumina Alkohol von 91 p. C. und 1 Vol. Aceton von 95 p. C. wurden gemengt und in das Gemisch trockner Chlorwasserstoff geleitet, indem man anfangs die Temperatur sich steigern liess, darnach aber abkühlte.

Die Flüssigkeit färbte sich dunkler, zuletzt fast schwarz und bei Zusatz von Wasser erhob sich eine geringe Menge eines schwarzen ölartigen Körpers auf die Oberfläche, der in einem der gelungensten Versuche ungefähr $^1/_4$ vom Volum des angewandten Gemisches betrug, vorausgesetzt, dass die Masse 8—9 Tage ruhig gestanden hatte, ehe der Zusatz von Wasser erfolgte. Wird das rohe Gemisch nach

Absättigung der Säure mit kohlensaurem Alkali destillirt, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Salzsäuregas. Wird dasselbe aber in einer geräumigen Retorte mit einem kräftigen Strahl Wasserdampf behandelt, so verdichtet sich mit dem Wasser ein gelbes Oel, welches noch einmal so behandelt frei von der schwarzen theerartigen Materie ist.

Das hellgelbe Oel beginnt ungefähr bei 100° C. zu sieden, bei 130—140° bleibt das Thermometer etwas constant, aber bei 140° färbt sich der Retorteninhalt röthlich, Zersetzung beginnt und bei 180° bleibt noch ein beträchtlicher schwarzer Rückstand.

Die bei niedrigerer Temperatur als 120° übergehenden Antheile, mit Wasser gewaschen, zerlegten sich bei wiederholter Destillation in Produkte von 125 und 150° Siedepunkt und die letzteren gingen wiederum ungefähr zur Hälfte zwischen 129—133° über. Bei 160° ging ungefähr $^1/_3$ über und zwar nicht ohne Zersetzung, dasselbe bildete mit alkoholischer Kalilösung sogleich Chlorkalium. Das Produkt von 129—133° bildete mit Kalilösung kein Chlorkalium, mit Salpetersäure beim Erhitzen unter heftiger Einwirkung eine schleimige ölartige Flüssigkeit schwerer als Wasser.

Es scheint demnach als ob zwei Produkte vorzugsweise bei der Einwirkung von HCl auf Aceton und Alkohol entstehen, die sich aber sehr schwierig von einander trennen lassen. Das von niedrigerem Siedepunkte lässt sich ohne wesentliche Zersetzung wiederholt destilliren, bekommt aber doch keinen constanten Siedepunkt.

Mit dieser ölartigen Flüssigkeit von niedrigerem Siedepunkt scheint die Substanz identisch zu sein, welche entsteht durch vorsichtige Einwirkung von $\dot{H}\ddot{S}$ auf Aceton, Absättigung mit Kalk und Destillation. Dieselbe siedet nach Entfernung des anhängenden Acetons mittelst Wasser zwischen 118—150°, und bei 130—132° geht das Meiste über. Dieses Produkt gleicht auch dem durch HCl erhaltenen in dem Pfeffermünzgeruch, Farbe und allen andern oben erwähnten Eigenschaften. Ist dieses der Fall, dann

folgt daraus, dass bei Einwirkung von HCl auf Alkohol und Aceton der erstere nicht mit in die Zusammensetzung des Destillationsprodukts eingeht, dass also keine Verbindung des Aethyloxyds mit dem im Aceton enthaltenen Kohlenwasserstoffoxyd vor sich geht.

---

2) *Das Theobromin*

ist nach F. Keller (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 71) unzersetzt sublimirbar und ist in dem käuflichen Zustande mehr oder weniger durch Substanzen verunreinigt, welche beim Erhitzen verkohlen, bisweilen auch das sublimirte Theobromin prachtvoll roth färben.

Das reine Theobromin kann wiederholt sublimirt werden und legt sich dann zwischen 290—295° C. in glänzenden rhombischen Krystallen an, die entschieden bitter und ganz anders wie das unreine Theobromin schmecken.

Dass das farblose Sublimat kein Zersetzungsprodukt des Theobromins sei, davon überzeugte sich der Verf. durch die Analyse. Er erhielt in 100 Th. bei 100° C. getrockneter Substanz

					Berechnet.
C	46,23	46,33			46,66
H	4,73	4,88			4,44
N	—	—	30,69	31,03	31,11

Das in Salzsäure gelöste Alkaloid gab mit Platinchlorid glänzende goldgelbe monoklinoëdrische Prismen, die über Schwefelsäure getrocknet zu einem feinen Pulver zerfielen und bis 200° kein Wasser mehr verloren; sie enthielten 25,55 p. C. Platin. Dies führt zu der einfachsten Formel des Theobromins $C_7H_4N_2O_2$, welche man gewöhnlich zu verdoppeln pflegt.

Die meisten Salze des Theobromins krystallisiren gut und besonders schön die Verbindung mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd $\dot{T}hN + \dot{A}gN$.

---

3) *Wirkung des Zuckers auf Metalle.*

Die frühere Mittheilung Gladstone's (S. dies. Journ. LXII, 382) über die Einwirkung des Zuckers auf Eisen ist durch eine spätere vervollständigt. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Octob.* 1854. *Vol. VII. No.* 3. *p.* 195).

Die Verbindung von Eisenoxydul mit Zucker ist sehr leicht in Wasser, gar nicht in Alkohol löslich, sie ist mit dunkel rothbrauner Farbe löslich und hat den adstringirenden Geschmack der Eisensalze. Die Lösung wird weder durch kaustische noch durch kohlensaure Alkalien gefällt, wohl aber durch Schwefelammonium, durch Kaliumeisencyanür färbt sie sich blassblau, durch Kaliumeisencyanid tiefer blau. Mit Salpetersäure entwickelt sie rothe Dämpfe und lässt bei nachherigem Zusatz von Alkali Eisenoxyd fallen. Aus $\dot{C}u\ddot{S}$ reducirt sie $\dot{C}u$. Durch Schwefelwasserstoff wird alles Eisen aus ihr gefällt und es bleibt eine neutrale Lösung übrig, die nichts als Zucker enthält.

Obwohl die Verbindung nicht krystallisirt, so untersuchte der Verf. doch die während 18 Monate in Berührung mit Eisen zur Trockne verdunstete Zuckerlösung, die geschmacklos war und die obigen Eigenschaften hatte, nur dass sie jetzt an der Luft beständiger war und durch HS nicht vollständig zersetzt wurde. Die Analyse ergab 17,2 p. C. Eisenoxydul, was einer Verbindung von $C_{12}H_{11}O_{11} + \dot{F}e$ entspricht, diese verlangt 17,39 p. C. $\dot{F}e$.

Es scheint übrigens auch eine Verbindung von Zucker mit $\ddot{F}e$ zu geben, denn das aus der vorigen Lösung sich ausscheidende Eisenoxyd enthält organische Bestandtheile in inniger Verbindung.

Frisch gefälltes Eisenoxydul wird durch Zuckerlösung nicht aufgenommen, und nur ein wenig löst sich, wenn mit Zucker vermischte Eisenvitriollösung durch Kali gefällt wird, dagegen mehr wenn stark alkalische Lösungen von Zucker mit $\dot{F}e$ in Berührung kommen.

Ueber Quecksilber abgesperrte Zuckerlösung, mit Eisen in Berührung, hatte nach 3 Monaten keine Spur Gas entwickelt und kein Eisen gelöst.

In Zuckerlösungen, die respect. $NaCl, NH_4Cl, \dot{K}\ddot{N}$ u[illegible] $\dot{M}g\ddot{S}$ enthielten, wurde Eisen bald gelöst.

Zink in Berührung mit Eisen verhinderte nicht die Auflösung des letzteren, vielmehr wurden beide Metalle angegriffen.

Kupfer, mit Zuckerlösung in Berührung, wurde in Sommerzeiten nach wenigen Wochen ein wenig gelöst, in dem Winter aber noch nicht in 7 Monaten.

Blei wurde in warmer Witterung in drei Tagen, in Kochhitze in wenigen Stunden angegriffen.

Quecksilber und Silber wurden durch Zuckerlösung nicht im geringsten, Zink und Zinn nur sehr unbedeutend angegriffen.

---

4) *Das salpetersaure Hydrargyromethyloxyd,*

dessen Zusammensetzung schon früher angezeigt wurde (s. dies. Journ. LXII, 444) hat nach Strecker (Ann. der Chem. u. Pharm. XCII, 79) folgende Eigenschaften:

Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, ist in Wasser äusserst leicht, in Alkohol wenig löslich, schmilzt bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, wird durch Kalilauge oder Barytwasser nicht, aber durch Salzsäure oder Chlormetalle gefällt, indem $C_2H_3Hg_2Cl$ in perlmutterglänzenden Blättchen sich ausscheidet.

Der Verf. glaubt, dass das Radical dieser Verbindung sowohl wie das der correspondirenden Aethylverbindung für sich darstellbar sei. Denn aus einer Röhre, in welcher Quecksilber und Jodäthyl lange Zeit dem diffusen Tageslicht und kurze Zeit dem directen Sonnenlicht ausgesetzt gewesen, entwich beim Oeffnen zuerst mit Heftigkeit ein Gas, wahrscheinlich Aethyl, und darauf langsam ein Gas, welches sich in Wasser zu ölartigen Tropfen verdichtete, die an der Luft eine alkalische Reaction zeigten. Wahrscheinlich war dies letztere Gas Hydragyräthyl, welches sich an der Luft oxydirte.

XXXIV.

Ueber die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin.

Von

M. Berthelot und **S. de Luca.**

(Compt. rend. XXXIX, p. 745.)

I. Mischt man gleiche Theile von krystallisirtem Jodphosphor und syrupartigem Glycerin, so tritt sogleich eine sehr lebhafte Reaction ein; es entweicht ein Gas, zwei Flüssigkeiten destilliren und ein Theil der Substanz bleibt in der Retorte.

Das Gas ist Propylen C_6H_6.

Die beiden Flüssigkeiten sind Wasser und jodirtes Propylen C_6H_5J.

Die in der Retorte zuruckbleibende Substanz besteht aus unzersetztem Glycerin, Jod, einer geringen Menge einer jodirten organischen Substanz, ferner aus Sauerstoffsäuren des Phosphors und einer Spur rothem Phosphor.

Diese Substanzen treten in folgenden Mengenverhältnissen auf:

1) Auf 1 Aeq. Jodphosphor und wechselnde Mengen von Glycerin erhält man 1 Aeq. jodirtes Propylen und 4 Aeq. Wasser.

2) Um 1 Aeq. Propylen zu erhalten, muss man 9 bis 18 Aeq. Jodphosphor anwenden. Die Bildung des Propylens ist also im Vergleich zu der des jodirten Propylens von geringerer Bedeutung.

3) Die in der Retorte zurückbleibende Substanz variirt mit den relativen Mengen des angewendeten Jodphosphors und Glycerins. Wendet man auf 100 Th. Jodphosphor 100 Th. oder mehr Glycerin an, so erhält man die oben genannten Produkte, von denen unverändertes Glycerin die Hauptmenge ausmacht.

Hat man auf 100 Th. Jodphosphor nur 64 Theile oder weniger Glycerin angewandt, so besteht der Rückstand aus

einer festen schwarzen Masse, die in den verschiedenen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Der Punkt, bei welchem die Aenderung der Reaction vor sich geht, entspricht ungefähr dem Verhältniss von 2 Aeq. Glycerin auf 1 Aeq. Jodphosphor.

4) Die Hälfte des Jods hat zur Bildung des jodirten Propylens nichts beigetragen. Dies Jod befindet sich unter verschiedener Form in der Retorte; doch ist fast die ganze Menge in unverbundenem Zustande.

Hiernach scheint sich zu ergeben, dass die Hauptreaction, welche bei Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin stattfindet, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$PJ_2 + 2C_6H_8O_6 = C_6H_5J + 4HO + J + (C_6H_8O_6 + PO_3 - HO)^*)$$

Die Entstehung des jodirten Propylens ist einer reducirenden Wirkung, welche der Jodphosphor auf den Sauerstoff des Propylens übt, zuzuschreiben.

II. Die Hauptprodukte dieser Reaction, das jodirte Propylen und das Propylen, haben wir einer genauern Untersuchung unterworfen.

Die Gesammtmenge der gebildeten flüchtigen Verbindungen besteht fast nur aus *jodirtem Propylen* (C_6H_5J). Um dasselbe rein zu erhalten, destillirt man es und fängt den bei 101° übergehenden Theil besonders auf.

Es bildet eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von ätherartigem, dann knoblauchartigem Geruch. Durch Einwirkung der Luft und des Lichts wird es schnell gefärbt und dann verbreitet es stechende Dämpfe. Seine Dichte ist 1,789 bei 16°.

Diese Verbindung zeigt ein merkwürdiges Verhalten.

Wässriges Ammoniak zersetzt es bei 40stündiger Einwirkung bei 100° vollständig. Destillirt man die Produkte dieser Reaction mit Kali, so erhält man ein sehr flüchtiges, in Wasser lösliches Alkali, dessen Geruch zugleich

---

*) Die Parenthese enthält die Sauerstoffsäuren des Phosphors, welche mit dem überschüssigen Glycerin gemengt und verbunden sind. Man kann das Glycerin isoliren, indem man das Gemenge mit *Bleioxyd* behandelt.

an Ammoniak und an Häringslake erinnert. Dasselbe bildet eine in absolutem Alkohol lösliche und zerfliessliche Chlorwasserstoffverbindung, und ein krystallinisches, in heissem Wasser lösliches Platinsalz.

Die Zusammensetzung dieses Alkalis entspricht der Formel C_6H_9N.

Sowohl der Zusammensetzung als den Eigenschaften und der Entstehung nach scheint es *Propylamin* zu sein.

Rauchende Salpetersäure zersetzt das jodirte Propylen augenblicklich unter Abscheidung von Jod.

Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung; beim Erhitzen verkohlt es die Verbindung, wobei sich eine geringe Menge Propylen entwickelt.

Bringt man jodirtes Propylen in eine Retorte, die etwas Zink und verdünnte Schwefelsäure enthält, und erhitzt ein wenig, so wird das jodirte Propylen zersetzt und das entweichende Gas enthält ein Viertel Propylen

$$C_6H_5J + 2Zn + HO = C_6H_6 + ZnJ + ZnO$$

Sonach kann man Propylen aus jodirtem Propylen erhalten, indem Wasserstoff für das Jod substituirt wird.

Diese umgekehrte Substitution lässt sich vollständiger und vortheilhafter ausführen, wenn man in einem Probirröhrchen auf Quecksilber ein wenig jodirtes Propylen, Wasser und Schwefelsäure, oder besser concentrirte Salzsäure bringt. Das Quecksilber wird angegriffen, und es tritt eine Gasentwicklung ein. Die Reaction schreitet von selbst bis zur vollständigen Zersetzung des jodirten Propylens fort. So kann man gegen $^9/_{10}$ des jodirten Propylens in Propylen verwandeln.

Die Reaction ist folgende:

$$C_6H_5J + HCl + 4Hg = C_6H_6 + Hg_2Cl + Hg_2J.$$

Man kann so das bis jetzt fast unbekannte Propylen in grosser Menge darstellen.

Das *Propylen* C_6H_6 kann in reinem Zustande erhalten werden, wenn man das bei der Einwirkung des Glycerins auf Jodphosphor entweichende Gas auffängt, und auch indem man Quecksilber und Salzsäure auf jodirtes Propylen reagiren lässt.

Dieses Gas verdient genau untersucht zu werden und wir theilen über die Darstellung desselben Folgendes mit:

Man bereitet sich nach der Methode von Corenwinder Jodphosphor, indem man 25 Grm. Phosphor und 200 Grm. Jod in Schwefelkohlenstoff löst und das Lösungsmittel in einem Strome trockner Kohlensäure verdampft. Man mischt darauf in einer tubulirten Retorte 50 Grm. Jodphosphor (PJ_2) und 50 Grm. syrupartiges Glycerin (käufliches Glycerin wird gereinigt und bis auf 160° abgedampft). Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet. In dem abgekühlten Recipienten condensiren sich ungefähr 30 Grm. jodirtes Propylen.

Das rohe Produkt bringt man mit 150 Grm. Quecksilber und 50 bis 60 Grm. rauchender Salzsäure in einen Ballon, worauf sogleich das Propylen entweicht, besonders wenn man anfangs sehr gelinde erwärmt.

Man erhält so ungefähr 3 Liter Propylen.

10,0 Vol. Propylen gaben beim Verpuffen:
30,4 Vol. Kohlensäure und absorbirten
45,2 Vol. Sauerstoff.

Nach der Formel C_6H_6 müssen
10,0 Vol. dieses Gases geben:
30,0 Vol. Kohlensäure und absorbiren
45,0 Vol. Sauerstoff.

Das Gas wird von rauchender oder concentrirter Schwefelsäure absorbirt.

Krystallisirbare Essigsäure löst 5 Vol. desselben auf. Kupferchlorür in saurer Lösung absorbirt $1^1/_2$ Vol. Brom absorbirt es, indem es sich mit ihm verbindet. Bringt man etwas Jod in eine mit Propylen gefüllte Flasche und setzt das Gemisch eine Stunde dem Sonnenlichte aus, so bildet sich schnell eine sehr schwere Flüssigkeit, die man durch Schütteln mit etwas Kali reinigt.

Diese Flüssigkeit ist Propylenjodür $C_6H_6J_2$.

Frisch bereitet ist sie farblos und besitzt ätherartigen Geruch, unter der Einwirkung der Luft und besonders des Lichts wird sie aber schnell gefärbt, und dann reizt sie die Augen heftig.

Ihre Dichte ist 2,490 bei 18,5°. Sie ist bei — 10° noch flüssig. In der Wärme zersetzt sie sich.

Mit Kali und Alkohol erhitzt zersetzt sie sich unter reichlicher Bildung von Propylen.

XXXV.

Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Glycerin.

Von

M. Berthelot und **S. de Luca.**

(Compt. rend. XXXIX, p, 748.)

Wird Glycerin mit Jodwasserstoffgas gesättigt, in einem verschlossenen Gefässe 40 Stunden lang auf 100° erhalten und dann mit Kali und Aether behandelt, so bildet sich eine eigenthümliche jodhaltige Flüssigkeit, das *Jodhydrin.*

Dies ist eine goldgelbe, syrupartige Flüssigkeit, welche $^1/_5$ ihres Volumens Wasser auflöst, in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol löslich ist und einen süssen Geschmack besitzt. Sie ist nicht flüchtig, aber verbrennt unter Entwicklung von Joddämpfen ohne Rückstand. Ihre Dichte ist 1,783.

Die Analyse ergab bei den durch verschiedene Bereitungen erhaltenen Produkten ziemlich constante Zahlen, welche der Formel $C_{12}H_{11}JO_6$ entsprechen. Die Reaction würde sonach ausgedrückt durch die Gleichung:

$$2C_6H_8O_6 + HJ = C_{12}H_{11}JO_6 + 6H.$$

Wird Jodhydrin mit Kali bei 100° behandelt, so zersetzt es sich äusserst langsam und liefert einerseits eine Substanz, welche analog oder identisch ist mit Glycerin und Jodkalium, andererseits eine jodfreie Flüssigkeit, die sich in Aether löst und ziemlich flüchtig ist. Eine Analyse

dieses Produkts führte zu Zahlen, die der Formel $C_6H_5O_2$ entsprechen.

Die Reaction wird sonach durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_8O_6 = C_6H_5O_2 + 3HO.$$

Es wäre möglich, dass das Jod in dem Leberthran und in den ähnlichen Oelen als Jodhydrin oder als eine analoge Verbindung enthalten wäre.

XXXVI.

Ueber neue organische Radikale, welche Arsenik enthalten.

Von

A. Cahours und **A. Riche.**

(Compt. rend. XXXIX, p. 541.)

Am Schlusse unserer Abhandlung über das Stannmethyl*) haben wir mitgetheilt, dass bei der Einwirkung des freien Arseniks auf Jodmethyl und Jodäthyl Verbindungen entstehen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Arsenik und Jod enthalten, und dass, wenn man statt des Arseniks Arsenkalium anwendet, eine starke Temperaturerhöhung eintritt, und Verbindungen von ekelhaftem Arsengeruch destilliren. Da Landolt kürzlich Untersuchungen über die Einwirkung des Jodäthyls auf Arsennatrium veröffentlicht hat**), deren Resultate mit den von uns erhaltenen völlig übereinstimmen, so wollen wir hier nur über diejenigen Verbindungen sprechen, welche bei Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium gebildet werden.

Giesst man Jodmethyl in kleinen Portionen in einen Ballon, welcher mit Kohlensäure gefüllt ist und auf dessen

---

*) Dies. Journ. LX. p. 355.

**) Dies. Journ. LX, p. 385.

Boden sich gepulvertes Arsennatrium befindet, so beobachtet man eine bedeutende Wärmeentwicklung. Setzt man so lange Jodmethyl zu, bis dadurch keine merkliche Temperaturerhöhung mehr herbeigeführt wird, und destillirt dann das Gemenge in einem Strom Kohlensäure, so erhält man vier Produkte; nämlich: unverändertes Jodmethyl, eine weisse krystallinische Masse und eine schwere Flüssigkeit, die aus zwei verschiedenen Produkten besteht. Von dieser Flüssigkeit erhält man nur geringe Mengen, selbst wenn man mit ungefähr 100 Grm. Substanz operirt. Sie ist ein Gemenge von zwei Produkten; das eine von diesen siedet bei ungefähr 120° und entspricht dem Stibmethyl und dem phosphorhaltigen Alkali von Paul Thenard; das andere siedet zwischen 165 und 170° und besitzt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Kakodyls. Die krystallisirte Substanz ist das Jodür eines Radikals, welches mit dem Stibmethylium analog ist. Diese Verbindung ist das Hauptprodukt dieser Reaction.

Aus einer gesättigten Lösung in Jodmethyl scheidet sich diese Substanz in prächtigen glänzenden Tafeln aus. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,408 Grm. Substanz gaben 0,166 Grm. Wasser und 0,273 Grm. Kohlensäure, entsprechend 4,59 p. C. Wasserstoff und 18,53 p. C. Kohlenstoff. Sonach ergiebt sich die Formel:

$$(C_2H_3)_4As, J.$$

In der That hat man:

C_8	48	18,32
H_{12}	12	4,57
As	76	29,01
J	126	48,10
	262	100,00

Wird diese Substanz mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht, so zersetzt sie sich und liefert eine stark alkalische Flüssigkeit, welche beim Verdunsten im Vacuum sehr zerfliessliche Krystalltafeln giebt. Dieselben bilden das Oxydhydrat des Radikals Arsenmethylium. Die Lösung des Arsenmethyliumjodür giebt durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silber Jodsilber

und salpetersaures oder schwefelsaures Arsenmethyliumoxyd. Diese Verbindungen, welche sehr löslich und zerfliesslich sind, scheiden sich beim Verdunsten ihrer Lösungen im Vacuum aus. Die Zahlen, welche bei der Analyse dieser Verbindungen erhalten wurden, entsprechen den Formeln:

$$NO_5, (C_2H_3)_4AsO$$
$$SO_3, (C_2H_3)_4AsO.$$

Vergleicht man die Formel des Arsenmethyliumjodürs mit der des Kakodyljodürs, so ergiebt sich, dass ersteres nur 2 Aeq. Methyl mehr enthält, als dieses. Und bedenkt man ausserdem, dass sich bei Einwirkung des Jodmethyls auf Arsennatrium nur eine sehr geringe Quantität Kakodyl, aber eine grosse Menge Arsennatrium bildet, so wird es wahrscheinlich, dass letzteres durch Einwirkung des Jodmethyls auf Kakodyl entsteht. Wir haben deshalb Jodmethyl und Kakodyl in einer Röhre zusammengebracht. Kaum waren beide Flüssigkeiten in Berührung, als eine heftige Reaction begann. Wir erhielten eine gelblichweisse Krystallmasse, welche mit einer gleichgefärbten, öligen Substanz imprägnirt war.

Die durch Abtropfenlassen und Pressen zwischen Papier vom Oel befreiten Krystalle lösen sich in mit Alkohol versetztem Jodmethyl und scheiden sich in schönen farblosen Tafeln aus, welche mit den bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium gebildeten Krystallen identisch sind. Bei der Analyse gaben diese Krystalle folgende Zahlen:

0,529 Substanz gaben 0,221 Grm. Wasser und 0,286 Grm. Kohlensäure, entsprechend 4,64 p. C. Wasserstoff und 18,17 p. C. Kohlenstoff; hiernach ergiebt sich die Formel:

$$(C_2H_3)_4AsJ,$$

und somit ist die Identität dieser Substanz mit der mittelst Jodmethyl und Arsennatrium erhaltenen evident nachgewiesen. Die Lösung dieser Krystalle lieferte, als sie mittelst Silberoxyd, salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd zersetzt wurde, Verbindungen, die sich bei der Analyse als identisch mit den oben erhaltenen erwiesen.

Die ölartige gelbliche Flüssigkeit wurde mit Wasser behandelt, dann im Vacuum getrocknet. Ihr Siedepunkt lag bei 160°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,422 Grm. Substanz gaben 0,113 Grm. Wasser und 0,168 Grm. Kohlensäure, entsprechend 2,9 p. C. Wasserstoff und 10,85 p. C. Kohlenstoff.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel C_4H_6AsJ, d. i. die Formel des Kakodyljodürs, überein. Diese Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2(C_2H_3J) + 2(C_4H_6As) = (C_2H_3)_4As,J + C_4H_6AsJ.$$

Brommethyl reagirt energisch auf das Kakodyl und giebt schön krystallinisches, sehr zerfliessliches Arsenmethyliumbromür und eine widrig riechende Flüssigkeit, welche Kakodylbromür ist.

Wendet man statt des Jodmethyls Jodäthyl an, so ist im Augenblick, in welchem man die Substanzen mischt, keine Reaction wahrzunehmen. Ueberlässt man aber das Gemenge sich selbst, so setzen sich allmählich zahlreiche, schöne Krystalle ab, welche aus dem Jodür eines neuen Radikals bestehen. Dies Radikal enthält zwei Moleküle Methyl und zwei Moleküle Aethyl, welche mit einem Molekül Arsen verbunden sind; wir nennen es Arsenmethyläthylium. Gleichzeitig bildet sich ein Oel, welches, wie das vorhergehende, bei 160° siedet und ebenfalls die Zusammensetzung des Kakodyljodürs hat.

$$2(C_4H_5J) + 2(C_4H_6As) = (C_2H_3)_2(C_4H_5)_2AsJ + C_4H_6AsJ.$$

Die Lösung dieser Krystalle giebt bei der Behandlung mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd Jodsilber und ein schön krystallisirtes, aber sehr zerfliessliches salpetersaures und schwefelsaures Salz von der Formel:

$$NO_5,(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2AsO$$
$$SO_3,(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2AsO.$$

Das Bromäthyl reagirt etwas langsamer auf das Kakodyljodür und giebt Arsenmethyläthyliumbromür und Kakodylbromür.

Der Chlorwasserstoffäther mischt sich sehr gut mit dem Kakodyl. Wird diese Flüssigkeit in einer Röhre mit Kakodyl zusammengebracht und die Röhre zugeschmolzen, so scheint bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger

Tagen noch keine Reaction vor sich gegangen zu sein. Erhitzt man die Röhre aber bis 180 oder 200°, so scheidet sich auf dem Boden der Röhre bald ein Oel aus, dessen Menge allmählich zunimmt und welches lange farblose Nadeln enthält. Destillirt man von dem Oel die Hälfte ab, so bilden sich beim Erkalten des Rückstandes eine beträchtlichere Menge der öligen Krystalle, welche sehr zerfliesslich sind und aus Arsenmethyläthyliumchlorür bestehen.

$$(C_2H_3)_2\,(C_4H_5)_2\,AsCl.$$

Platinchlorid bringt in der wässrigen Lösung dieses Chlorürs einen gelben Niederschlag hervor, welcher sich in einem siedenden Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol löst und beim Erkalten in schönen orangerothen Nadeln krystallisirt.

Quecksilberchlorid giebt eine farblose Verbindung, welche in kleinen atlasglänzenden Nadeln krystallisirt, und Goldchlorid giebt kleine goldgelbe Nadeln.

Die Flüssigkeit, welche bei der Bereitung des Chlorürs überdestillirt, siedet ungefähr bei 105° und besitzt genau die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Chlorkakodyls.

Schwefeläthyl reagirt ähnlich auf das Kakodyl, aber nur in der Hitze und sehr langsam und giebt Arsenmethyläthylsulfür; dasselbe krystallisirt aus einem gelblichen Oele, welches Schwefelkakodyl ist.

Wird Jodamyl mit Kakodyl erhitzt, so tritt erst nach 2 bis 3 Tagen bei ungefähr 180° eine Reaction ein und es entstehen schöne, perlmutterglänzende Nadeln und breite, aber sehr dünne Tafeln, welche auf einer öligen, bei 160° siedenden Flüssigkeit schwimmen. Diese Krystalle bestehen aus Arsenmethylamyljodür

$$(C_2H_3)_2\,(C_{10}H_{11})_2\,AsJ.$$

Das Oel besitzt alle Eigenschaften des Jodkakodyls. Das neue Jodür giebt, wie die vorhergehenden mit Silberoxyd und dem salpetersauren und schwefelsauren Salze desselben Jodsilber und das Oxyd, das salpetersaure und das schwefelsaure Salz des Arsenmethylamylium. Die Zu-

ammensetzung derselben wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2AsO$$
$$(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2AsO,NO_5$$
$$(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2AsO,SO_3.$$

Erhitzt man Jodmethyl mit metallischem Arsenik bis ungefähr 200°, so verschwindet letzteres und man erhält eine grosse Menge orangerother Krystalle; dieselben bilden breite Tafeln und sind von einer bräunlichen Flüssigkeit benetzt. Sie wurden zwischen Papier getrocknet und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0,402 Grm. Substanz gaben 0,072 Grm. Wasser und 0,098 Grm. Kohlensäure, entsprechend 1,98 p. C. Wasserstoff und 6,65 p. C. Kohlenstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel $(C_2H_3)_4As,J,AsJ_3$. Das Produkt ist also eine Verbindung von Jodarsen mit Arsenmethyljodür. Destillirt man diese Krystalle, so zersetzen sie sich und geben ein Oel von penetrantem Geruch, es veranlasst ein Thränen der Augen und ist ein Gemisch mehrerer Substanzen. Das minder flüchtige welches bei 170° siedet, besitzt die Zusammensetzung des Jodkakodyls. Destillirt man es mit Zinkamalgam, so giebt es eine farblose Flüssigkeit von starkem Arsengeruch, welche sich an der Luft entzündet und alle Eigenschaften des Kakodyls besitzt. Der flüchtigste Theil, bei dessen Analyse wir nicht hinreichend übereinstimmende Resultate erhielten, lässt schöne, lange, weisse Nadeln absetzen, welche mit Jodkakodyl isomer sind.

Jodäthyl giebt beim Erhitzen mit Arsenik, wie das Jodmethyl, prächtige rothe Tafeln, deren Zusammensetzung der Formel

$$(C_4H_5)_4AsJ,AsJ_3$$

entspricht. Dieselben zersetzten sich beim Destilliren und gaben eine Flüssigkeit, welche bei 160° zu sieden begann und deren letzte Portionen bei ungefähr 300° übergingen. Bei wiederholter Destillation ging eine ziemliche Menge Flüssigkeit zwischen 180 und 190° über. Dieselbe gab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel

$$(C_4H_5)_3AsJ_2$$

führten.

Bei der Destillation mit Zinkamalgam erhält man eine Flüssigkeit und schöne Krystalle. Die Flüssigkeit besitzt einen unerträglichen Geruch nach Arsenwasserstoff, siedet bei 140° und hat die Zusammensetzung:

$$(C_4H_5)_3As.$$

Dies ist das Arsentriäthyl von Landolt.

Die Krystalle lösen sich in Alkohol und scheiden sich beim Verdunsten desselben in langen seidenartigen Krystallen aus; sie haben genau die Zusammensetzung des Arsentriäthyljodürs.

Zwischen 228 und 232° geht eine ziemlich beträchtliche Menge einer Flüssigkeit von unerträglichem Geruch über; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$$(C_4H_5)_2AsJ.$$

Diese Verbindung giebt bei der Destillation mit Zinkamalgam eine bei 200° siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des Arsendiäthyls von Landolt besitzt. Die alkoholische Lösung dieser Verbindung gab bei der Behandlung mit salpetersaurem und schwefelsaurem Silber das entsprechende salpetersaure und schwefelsaure Salz, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt wird:

$$NO_5,(C_4H_5)_2AsO,HO$$
$$SO_3,(C_4H_5)_2AsO,HO.$$

Hiernach ergiebt sich, dass Jodmethyl und Jodäthyl, wenn sie bei 200° auf Arsenik reagiren, schön krystallisirende Salze geben, welche man als Verbindungen von Jodarsenik mit Arsenmethyliumjodür und Arsenäthyliumjodür betrachten kann. Bei der Destillation zersetzen sich diese Verbindungen und geben:

Im ersten Falle Arsendimethyljodür oder Kakodyl und wahrscheinlich Arsentrimethyljodür.

Im zweiten Falle Arsendiäthyljodür und Arsentriäthyljodür.

Wendet man anstatt des Arseniks Arsenkalium oder Arsennatrium an, so erhält man statt der Jodüre die Radikale. Ausserdem bilden sich Arsenmethylium- und Arsenäthyliumjodür. Jodamyl giebt in diesem Falle entsprechende Resultate.

Durch diese Versuche haben wir die wahre Constitution des Kakodyls ausser Zweifel gesetzt und gezeigt, dass durch Reaction desselben auf die Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen des Methyls und Aethyls die entsprechenden Verbindungen der neuen Radicale entstehen, welche eine Reihe von Salzen bilden, mit deren genauerer Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

XXXVII.

Ueber eine neue phosphorhaltige organische Säure.

Von

J. Fritzsche.

(Bullet. de St. Pétersbourg No. 300.)

Bei Versuchen, welche ich bereits vor einer Reihe von Jahren im Auftrage der Regierung zu dem Zwecke anstellte, die Abscheidung eines reinen Weingeistes aus dem zur Strassenbeleuchtung zu verwendenden Gemische desselben mit Terpentinöl durch eine Beimischung möglichst zu erschweren, hatte ich auch eine Lösung von Phosphor in dem in England einen Handelsartikel bildenden Steinkohlenöle bereitet. In dieser, der Vergangenheit anheimgefallenen Lösung bemerkte ich, als sie mir nach Monaten wieder zu Gesicht kam, eine bedeutende Menge einer gallertartigen Ausscheidung, welche flockenartig einen grossen Theil der Flüssigkeit erfüllte, und auf der Oberfläche derselben eine zusammenhängende, am Glase festsitzende und für die darunter befindliche Flüssigkeit undurchdringliche Schicht bildete. Diese Ausscheidung erkannte ich bald als hauptsächlich aus einer eigenthümlichen, durch die Einwirkung des Sauerstoffes auf die Phosphorlösung entstehenden Säure bestehend; als ich aber mit ihrer genaueren Untersuchung mich zu beschäftigen begann,

stiess ich auf so viele Schwierigkeiten, dass ich die Untersuchung liegen liess, und obgleich ich seitdem sie zu wiederholten Malen wieder aufgenommen habe, so ist sie doch bis jetzt noch zu keinem Abschlusse gekommen. Wenn ich nun jetzt die Resultate dieser unvollendeten Arbeit veröffentliche, so geschieht dies einerseits aus Besorgniss, es nicht so bald in abgeschlossener Form thun zu können, andererseits aber in der Hoffnung, dass die mitzutheilenden Beobachtungen zahlreiche interessante Facta enthalten.

Das Steinkohlenöl, so wie es in England im Handel als farblose, wasserhelle Flüssigkeit vorkommt, löst Phosphor in bedeutender Menge auf, und zwar in der Wärme sehr viel mehr, als bei der gewöhnlichen Temperatur; lässt man daher eine in der Wärme gesättigte Lösung, welche bis 10 p. C. Phosphor enthalten kann, erkalten, so scheidet sich ein grosser Theil des aufgelöst gewesenen Phosphors aus, und es bleiben nur ungefähr 1 bis höchstens 2 p.C. in Auflösung. Diese Auflösung ist entweder klar und hell, und erhält sich dann auch in Berührung mit der atmosphärischen Luft eine Zeit lang so; oder sie ist, wie es gewöhnlich der Fall ist, gleich anfangs opalisirend, und dann beginnt in ihr beim Zutritte der atmosphärischen Luft unter Bedingungen, welche ich weiter unten anführen werde, sehr bald eine Ausscheidung gelblicher, gallertartiger Flocken und die Bildung eines am Glase festsitzenden Ringes derselben gallertartigen Substanz an den gemeinschaftlichen Berührungspunkten der Flüssigkeit mit den Wänden des Glases und der atmosphärischen Luft. Besonders rasch schreitet diese Ausscheidung fort, wenn man die Flüssigkeit in einem nicht ganz damit angefüllten Kolben fortwährend heiss erhält und zuweilen umschüttelt; überlässt man sie dagegen bei gewöhnlicher Temperatur der vollkommenen Ruhe, so geht die Ausscheidung viel langsamer vor sich, und es bildet sich hauptsächlich nur der obenerwähnte Ring, welcher sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit nach deren Mitte zu weiter ausdehnt, indem er zugleich nach unten an Dicke zunimmt, und sich endlich, namentlich wenn die Schicht der Flüssigkeit einige

olle hoch ist, zu einer vollständigen Decke über die lüssigkeit schliesst. Gleichzeitig zieht dabei der ausgechiedene Körper aus der Luft Feuchtigkeit an, und erält dadurch eine mehr gelbe Farbe und zähe Beschaffenieit; in Folge davon bildet er eine zusammenhängende Haut, welche einen hinreichenden Widerstand leistet, um lie Flüssigkeit beim Umkehren des Gefässes am Durchorechen derselben zu verhindern, zugleich aber auch der weiteren Bildung der Substanz dadurch grösstentheils eine Grenze setzt, dass sie den Zutritt der atmosphärischen Luft zu der Phosphorlösung aufhebt. Es ist nämlich der Sauerstoff der atmospsärischen Luft, welcher die Bildung bedingt, wovon man sich leicht überzeugen kann, sowohl wenn man vergleichsweise eine und dieselbe Phosphorlösung mit Ausschluss oder beim Zutritt von Sauerstoff stehen lässt, als auch durch die in letzterem Falle stattfindende Absorption. Zehn Unzen einer Phosphorlösung, welche in einem (mit einer Glasplatte bedeckten) Cylinder von 3 Zoll Durchmesser unter eine durch Wasser gesperrte, ungefähr einen Viertel Kubikfuss atmosphärischer Luft enthaltende Glocke gebracht worden waren, absorbirten in ungefähr einer Woche unter fortdauernder Bildung der neuen Substanz fast allen Sauerstoff.

Obgleich nun aber die Gegenwart von Sauerstoff ein nothwendiges Erforderniss zu der in Rede stehenden Bildung ist, so findet doch der merkwürdige Umstand statt, dass, um sie hervorzurufen, der Zutritt des Sauerstoffs ein beschränkter sein muss, und dass sie gerade unter solchen Bedingungen so gut wie gar nicht stattfindet, welche andere Oxydationsprocesse beschleunigen, d. h. bei möglichst freiem Zutritte von atmosphärischer Luft. Dies geht auf das deutlichste aus nachstehenden Versuchen hervor.

Von drei cylindrischen 2 Zoll weiten und $1^1/_2$ Zoll hohen Glassgefässen mit flachem Boden und mattgeschliffenen Rändern, deren jedes eine gleiche, ungefähr $^1/_2$ Zoll hohe Schicht einer und derselben Lösung von Phosphor in dem leichtflüchtigsten Steinkohlenöle enthielt, wurden zwei neben einander, das erste mit einer dicken polirten Glasplatte bedeckt, und das zweite offenstehend,

auf eine mattgeschliffene Glasplatte gestellt und mit einer grossen Glasglocke mit mattgeschliffenem Rande bedeckt; das dritte wurde ganz unbedeckt neben die Glocke gestellt. In dem ersten dieser Gefässe begann schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung des flockigen Körpers, und ging regelmässig in obenerwähnter Weise weiter fort; im zweiten blieb die Phosphorlösung Tage lang vollkommen klar, und es fanden sich nach langem Stehen kaum Spuren des neuen Körpers am Boden und den Wänden des Gefässes; im dritten endlich blieb die Phosphorlösung ebenfalls vollkommen klar, und nachdem ein Theil des Steinkohlenöles allmählich verdampft war, schied sich Phosphor in schön ausgebildeten, farblosen, glänzenden und durchsichtigen Krystallen aus. Diese Krystalle, welche sich bis zur völligen Verdampfung des Oeles vermehrten und theilweise bis über die Grösse eines Stecknadelkopfes vergrösserten, behielten alle angeführten Eigenschaften auch dann noch bei, als sie schon aus der Flüssigkeit herausragten, und erst nachdem alles Oel verdampft war, verloren sie dieselben durch die Einwirkung des Lichtes, während gleichzeitig die gewöhnliche Oxydation begann. In einem kleinen offenstehenden Medicinglase hatten sich auf diese Weise aus einer weit geringeren Menge Phosphorlösung noch grössere Phosphorkrystalle gebildet.

Eine Phosphorlösung, welche bei längerem Stehen in einem unbedeckten Cylinder unter einer, hinreichenden Luftzutritt gestattenden Glocke klar geblieben war, und nur an Wände und Boden des Gefässes eine kleine Menge zäher Substanz abgesetzt hatte, wurde in zwei gleiche Cylinder mit mattgeschliffenen Rändern vertheilt, einer derselben mit einer polirten Glasplatte bedeckt, der andere oben offen gelassen und beide neben einander unter eine Glocke gestellt. Nach 12 Stunden schon zeigte sich in dem bedeckten Cylinder eine bedeutende flockige Ausscheidung, während an den Wänden des offenen sich nur eine, wie die vergleichende Untersuchung ergab, verhältnissmässig höchst geringe Menge einer zähen Ausscheidung vorfand.

Zu den Bedingungen der Bildung der neuen Säure

auch in verdeckten Gefässen gehört jedoch noch die, dass die Lösung nicht zu wenig Phosphor enthalte, und eine Folge davon ist, dass man nie allen Phosphor durch diese Bildung aus dem Steinkohlenöle entfernen kann, und auch bei noch so vollkommenem Gange derselben endlich ein Zeitpunkt eintritt, wo sie aufhört, obgleich noch Phosphor in der Lösung ist. Destillirt man eine solche Lösung, so geht zwar immer mit dem Steinkohlenöle etwas Phosphor über, allein der Rückstand in der Retorte wird dabei concentrirter und erlangt dadurch wieder die Fähigkeit zur Bildung neuer Mengen der neuen Substanz. Versuche, welche ich angestellt habe, die Grenze des Phosphorgehalts in dieser Hinsicht auszumitteln, haben zu keinem bestimmten Resultate geführt.

Auch über die Frage, ob ein Wassergehalt des Steinkohlenöls auf die Bildung der Säure von Einfluss sei, habe ich Versuche angestellt, bei welchen ich fand, dass ein geringer Gehalt von Wasser, welcher bei der Destillation sich leicht durch einen Anflug im Retortenhalse zu erkennen giebt, keinen bemerkbaren Unterschied hervorbringt im Verhalten der mit einem solchen Oele bereiteten Phosphorlösung im Vergleiche mit einer Lösung, zu welcher das Oel sorgfältig durch Aetzkalk entwässert und auch der Phosphor auf alle mögliche Weise von anhängendem Wasser befreit worden war. Wurde dagegen zur Phosphorlösung ein Steinkohlenöl angewendet, welches durch Schütteln mit Wasser gesättigt worden war, so begann die Ausscheidung später und schien auch weniger energisch fortzuschreiten.

Aus den angegebenen Thatsachen sowohl als auch überhaupt aus meinen Erfahrungen stellt sich nun folgendes Verfahren als zweckmässig zur Bereitung der neuen Säure heraus. Man löst mit Hülfe von Wärme einen Theil gut abgetrockneten Phosphors in 90 bis 100 Theilen möglichst wenig Wasser enthaltenden Steinkohlenöls, giesst die ziemlich erkaltete Lösung in flache Glasschalen aus, welche man mit Glasplatten bedeckt, und überlässt sie nun so lange der Ruhe, bis die anfangs flockige, voluminöse Ausscheidung sich durch Anziehen von Feuchtigkeit zu

einer durchsichtigen, gelben, halbflüssigen Masse zusammengezogen hat. Auf diese Weise erhielt ich von zwei Drachmen Phosphor, welche in 24 Unzen Steinkohlenöl gelöst worden waren, eilf Drachmen eines halbflüssigen Produktes.

Das Zusammenziehen der flockigen Masse kann man dadurch beschleunigen, dass man die Flüssigkeit abgiesst, sobald sie sich oberhalb der Ausscheidung geklärt hat, noch mehr aber durch Zusetzen einiger Tropfen Wasser und starkes Umrühren, wodurch selbst in ganz breiartig gewordenen Flüssigkeiten die Abscheidung der Säure als syrupartige Masse in wenigen Augenblicken erfolgt.

Das so gebildete rohe Produkt hat man nun zuerst von der Phosphorlösung zu trennen, was einfach durch Abgiessen derselben und Abspühlen mit Steinkohlenöl zu erreichen ist, wenn nicht in ihr, was häufig der Fall ist, noch von der Phosphorlösung innig durchdrungene Stellen sich befinden, welche dem Schutze der sie umgebenden Hülle ihre Erhaltung verdanken; in diesem Falle muss man diese Stellen bloslegen und durch etwas Wasser auch aus ihnen die Phosphorlösung austreiben.

Uebergiesst man nun die so erhaltene halbflüssige Masse mit Wasser, und rührt sie damit stark durch, so bildet sich eine Art Emulsion, indem ein Theil sich auflöst, ein anderer Theil aber nur mechanisch aufgeschwemmt wird. Je vollständiger dabei vorher die Masse von anhängendem Steinkohlenöle befreit worden war, desto weniger milchig wird die wässrige Lösung. Diese geht beim Filtriren milchig durch das Papier, bei längerem Stehen aber klärt sie sich gewöhnlich vollkommen, indem sie Tropfen von zäher Beschaffenheit absetzt. Beim Erhitzen verbreitet die milchige Lösung einen starken lauchartigen Geruch, und beim Abdampfen trübt sich gewöhnlich selbst die klargewordene Lösung wiederum; es scheiden sich dann allmählich Tropfen von zäher Beschaffenheit aus, welche bei weiterer Concentration sich endlich wieder lösen, und man erhält als Rückstand eine syrupartige, gleichartige Flüssigkeit. Diese riecht nun nicht mehr *lauchartig*, sondern eigenthümlich aromatisch, bleibt beim

Verdünnen mit Wasser bis zu einer gewissen Grenze klar, wird aber durch noch mehr Wasser wieder opalisirend.

Die milchige Lösung reagirt und schmeckt sauer; sie enthält Phosphorsäure und zwar zuweilen nur Spuren, zuweilen aber erhebliche Mengen, was man an der Bildung eines krystallinischen Niederschlags beim Uebersättigen mit Ammoniak und Versetzen mit einer Magnesialösung erkennt.

Behandelt man die von dem ersten Waschen mit Wasser rückständige halbflüssige Masse zum zweiten Male damit, so geht nun davon bei weitem weniger in Auflösung über, und in Folge davon sowohl, als auch des fast gänzlich fehlenden Gehaltes an Phosphorsäure wegen, verhält sich diese zweite Flüssigkeit in mancher Beziehung anders als die erste. Sie reagirt jedoch ebenfalls sauer, und verdankt diese Reaction vorzugsweise ihrem Gehalte an der neuen Säure, aus welcher das ungelöst gebliebene zum grössten Theile besteht. Letzteres bildet nun eine mehr oder weniger intensiv gelbe, undurchsichtige terpentinartige Masse, welche specifisch schwerer als Wasser ist, und sich darin nur wenig löst. In Weingeist ist sie leicht löslich, lässt aber dabei gewöhnlich eine kleine Menge eines gelben Körpers ungelöst, welcher im Ansehen viel Aehnlichkeit mit frischgefälltem Schwefelarsenik hat, und nach dem Auswaschen mit Weingeist beim Trocknen entweder seine pulverförmige Beschaffenheit und citronengelbe Farbe beibehält, oder auch zu orangefarbenen harten Stücken zusammenbackt. Dieser gelbe Körper ist zwar, wie aus dem oben angeführten hervorgeht, im Weingeist unlöslich, allein wenn man ihn mit der alkoholischen Lösung der Säure übergossen der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, so verschwindet er nach einiger Zeit. Ueber die hierbei gebildeten Produkte vermag ich keine Mittheilungen zu machen, so wie ich auch über die Zusammensetzung des gelben Körpers überhaupt nur angeben kann, dass er sehr viel Phosphor enthält, welcher beim Erhitzen als solcher entweicht, gleichzeitig mit anderen, sehr stark lauchartig riechenden, flüchtigen Produkten, während ein kohliger Rückstand bleibt, aus welchem Wasser Phosphorsäure aus-

zieht. Zu seiner Analyse habe ich weder hinreichend grosse Quantitäten dieses Körpers erhalten, noch auch war ich von seiner Reinheit überzeugt, denn als eine scheinbar von fremden Beimengungen ganz freie Menge eine Zeit lang an der Luft in ein Filter eingewickelt gelegen hatte, fand ich dieses an den Stellen, wo es mit dem schön schwefelgelb gefärbten Körper in Berührung gewesen war, ganz von Phosphorsäure angefeuchtet, was mich einen Gehalt von freiem Phosphor in der Substanz vermuthen lässt.

Gegen Alkalien verhält sich der gelbe Körper gewissermaassen wie eine Säure, denn beim Auflösen der gelben halbflüssigen Masse in wässrigen Lösungen von Alkalien, sowohl ätzenden als doppelt-kohlensauren, geht auch er mit in Auflösung über. Wendet man dabei nur wenig Wasser an, und setzt dann der Auflösung zuerst Alkohol und dann Chlorwasserstoffsäure hinzu, so bleibt die harzartige Säure in Auflösung, der gelbe Körper aber scheidet sich in Flocken ab. Sammelt man diese auf einem Filter und behandelt sie noch feucht mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, so lösen sie sich darin wiederum auf und werden durch Säuren abermals gefällt; in gleicher Weise verhalten sie sich gegen Aetzammoniak und zum Theil auch gegen Aetzkali, allein im Allgemeinen fand ich das Verhalten dieses gelben Körpers nicht immer gleich und namentlich ist es verschieden, je nachdem er frisch gefällt oder getrocknet ist. In trocknem Zustande fand ich ihn kaum noch in Alkalien löslich, sie ändern aber seine Farbe augenblicklich in eine schmutzigbraune um, welche durch Säuren wiederum in die gelbe zurückgeführt wird; in Aetzkalilösung trat schon bei gewöhnlicher Temperatnr eine Gasentwicklung ein, welche beim Erhitzen bedeutender wurde und von dem Auftreten desselben penetranten lauchartigen Geruches begleitet war, dessen ich schon bei der trocknen Destillation des in Rede stehenden Körpers erwähnt habe.

In der von dem gelben Körper abfiltrirten weingeistigen Lösung der neuen Säure fand ich stets noch einen Gehalt an Phosphorsäure, wie sorgfältig ich auch das rohe

'rodukt mit Wasser abgewaschen hatte. Man erkennt iesen, wenn man in die alkoholische Lösung Ammoniak- ;as bis zur Uebersättigung einleitet, an der Ausscheidung krystallinischen phosphorsauren Ammoniaks, und dieses Mittels habe ich mich daher auch zur Reinigung der neuen Säure von Phosphorsäure bedient. Die mit Ammoniakgas übersättigte alkoholische Lösung wurde, nachdem sie 24 Stunden lang der Ruhe überlassen worden war, von dem gebildeten Niederschlage und den an den Wänden des Gefässes entstandenen Krystallen von phosphorsaurem Ammoniak durch Filtration getrennt, bei gelinder Wärme verdampft, und der im Wasserbade getrocknete zähe Rückstand mit möglichst wasserfreiem Weingeist übergossen. Darin löste sich die gelbe, durchsichtige Masse langsam auf, liess aber dabei einen Rückstand, welcher sich als phosphorsaures Ammoniak erwies; die Lösung reagirte sauer und es hatte also die alkalische Flüssigkeit beim Abdampfen nicht blos das überschüssige Ammoniak, sondern auch einen Theil des mit der Säure verbunden gewesenen abgegeben, weshalb auch der Rückstand mit Wasser keine klare, sondern eine milchige Lösung gab.

Leitet man Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung der nicht vorher mit Wasser behandelten rohen Säure, so scheidet sich ausser dem krystallinischen phosphorsauren Salze noch eine Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Syrups aus. Säuren fällen aus dieser Flüssigkeit einen harzartigen Körper, welcher in reinem Wasser löslich ist, aus dieser Lösung aber sowohl durch Säuren als durch neutrale Salze, z. B. Salmiak, wieder gefällt wird. Dieser Körper ist es wahrscheinlich, welcher nebst Phosphorsäure den Hauptbestandtheil des obenerwähnten wässrigen Auszuges des rohen Produktes des Oxydationsprocesses der Phosphorlösung bildet, und es scheint sich derselbe hinreichend von der das Hauptprodukt dieses Processes bildenden Säure zu unterscheiden, um ihn als einen von letzterer verschiedenen Körper betrachten zu können.

Weingeistige Kalilösung bringt in der alkoholischen Lösung des rohen Produkts ganz ähnliche Erscheinungen hervor, wie Ammoniakgas.

Aus kohlensauren Alkalien treibt auch die mit Wasser sorgfältig ausgewaschene rohe Säure die Kohlensäure unter starkem Schäumen aus, wenn man sie mit wässrigen Lösungen derselben übergiesst; die auf diese Weise erhaltenen Lösungen haben einen starken, lauchartigen Geruch, und geben bei der Destillation ein ebenso riechendes Destillat. Am stärksten tritt dieser Geruch beim Auflösen der rohen Säure in Aetzammoniak hervor, er kann aber sowohl aus dieser so wie aus den alkalischen Auflösungen im Allgemeinen durch hinreichendes Erhitzen vollkommen entfernt werden, und es behalten dann diese Auflösungen nur einen schwach aromatischen Geruch, welcher der neuen Säure eigenthümlich zu sein scheint. Säuren fällen aus diesen Lösungen die neue Säure, und zwar im ersten Augenblicke als ölartige Tropfen, welche der Flüssigkeit ein milchartiges Ansehen geben, bald aber zu harzartigen Klumpen zusammenbacken und sich an die Wände des Gefässes ansetzen, während die Flüssigkeit sich allmählich klärt.

Für die Darstellung der neuen Säure in möglichst reinem Zustande lässt sich nun aus dem angeführten folgendes Verfahren ableiten. Man zieht das rohe Oxydationsprodukt mit Wasser aus, löst den Rückstand in starkem Weingeist, und filtrirt behufs der Abscheidung des dabei ungelöst gebliebenen gelben Körpers. In die klare weingeistige Lösung leitet man Ammoniakgas, bis sie stark darnach riecht, und überlässt sie dann 24 Stunden lang der Ruhe, worauf man sie durch Abgiessen und Filtriren von ausgeschiedenem Festen und Flüssigen trennt und nun zur Abscheidung des Weingeistes der Destillation unterwirft. Den Rückstand löst man, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Ammoniak, in Wasser, versetzt die klare Lösung mit Salzsäure, so lange als diese noch eine milchige Trübung hervorbringt, und beschleunigt das Zusammenbacken der ausgeschiedenen harzartigen Säure durch starkes Umrühren der Flüssigkeit, worauf man letztere durch Abgiessen und nachheriges Auswaschen der an den Wänden des Gefässes anhaftenden Säure mit Wasser möglichst vollständig entfernt. Um auch die letzten, mechanisch der Säure eingemengten Antheile dieser Flüssigkeit zu entfernen, löst

an die Säure in möglichst wenig Weingeist und fällt iese Lösung durch Wasser, wobei sich die Säure wieerum als bräunliche, undurchsichtige, terpentinartige lasse abscheidet. Diese trennt man möglichst von der ässrigen Flüssigkeit und erhitzt sie nachher im Wasserade, wobei sie durch Verdampfen des mechanisch beigenengten Wassers allmählich sich klärt, und endlich ein urchsichtiges braunes, bei der Temperatur des kochenden Wassers dickflüssiges, bei der gewöhnlichen Temperatur ber zähes klebriges Harz darstellt.

Die so bereitete Säure bildet mit den Basen Salze, s hat mir aber auf keine Weise gelingen wollen, irgend eines derselben in krystallinischer Form zu erhalten. Mehrere Metallsalze habe ich in der Absicht dargestellt, durch ihre Analyse die Zusammensetzung der Säure auszumitteln, allein ich habe von verschiedenen Bereitungen nie übereinstimmende, sondern sogar bedeutend abweichende Resultate erhalten. Das Cadmiumsalz z. B. gab mir von drei verschiedenen Bereitungen folgende Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	32,30	33,72	38,05
Wasserstoff	4,95	5,14	5,78

Diese Zahlen stimmen jedoch in sofern wenigstens unter einander überein, als das gegenseitige Verhältniss des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in allen nahezu dasselbe ist, und man könnte deshalb vermuthen, dass die zu den Analysen verwendeten Salze Gemenge von neutralem und saurem Salze in verschiedenen Verhältnissen gewesen seien, was auch um so leichter möglich wäre, als das Cadmiumsalz in der That aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung gefällt worden war. Allein wäre dies der Grund der verschiedenen Resultate der Analysen gewesen, so hätte mit der Menge des Kohlenstoffs auch die des Phosphors steigen müssen, und dies war nicht der Fall, denn bei II. und III. erhielt ich fast gleiche Mengen Phosphor*), und zwar nahezu 15 p. C. Es müssen also

*) Der Phosphorgehalt wurde auf folgende Weise bestimmt. Das Salz wurde mit Aetzammoniak übergossen, in welchem es sich voll-

hier andere Gründe für die angeführten Verschiedenheiten in den Analysen vorhanden sein, und so lange diese nicht ermittelt sind, möchte es zu gewagt sein, eine Formel*) für die neue Säure aufstellen zu wollen, welche vielleicht aus einem Gemenge mehrerer Säuren bestehen, oder wenigstens in ein solches zerfallen könnte. Wie dem nun auch sei, so viel wenigstens geht aus meinen Analysen hervor, dass das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff in der neuen Säure ein anderes ist, als in den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenöls, und zwar dass der Wasserstoffgehalt nahezu doppelt so gross ist. Da nun die Bildung der Säuren auch dann vor sich geht, wenn die Phosphorlösung ganz wasserfrei ist, so müssen dabei auch kohlenstoffreichere Produkte entstehen, darüber aber wird man erst dann Aufschluss erhalten, wenn man die Zusammensetzung des festen gelben, und des flüchtigen lauchartig riechenden Körpers kennen lernen wird.

Was nun die Salze der neuen Säure im Allgemeinen betrifft, so sind die mit alkalischer Basis sehr leicht löslich, und trocknen beim Abdampfen zu gummiartigen Massen ein. Die Lösungen derselben geben mit den Erd- und Metallsalzen flockige Niederschläge, welche in Wasser un-

---

kommen auflöst, und aus dieser Lösung das Cadmium durch Schwefelammonium gefällt. Die vom Schwefelcadmium abfiltrirte Flüssigkeit wurde in einer Platinschale zur Syrupsdicke verdampft, dann eine hinreichende Menge Salpeter in Pulverform hinzugesetzt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockne Masse wurde in derselben Schale verbrannt, und so lange erhitzt, bis sie eine vollkommen farblose Salzmasse bildete; diese wurde im Wasser gelöst, mit einem Ueberschusse von Salpetersäure zur Austreibung der salpetrigen Säure erhitzt und nun nach vorherigem Uebersättigen mit Ammoniak die Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz gefällt. Salpetersäure wirkt zwar energisch auf die neue Säure ein, allein der Phosphorgehalt derselben wird auch durch anhaltende Behandlung damit nur theilweise in Phosphorsäure übergeführt.

*) Um wenigstens eine ungefähre Idee von der möglichen Zusammensetzung der Säure zu geben, will ich nur anführen, dass einige meiner Analysen des Cadmiumsalzes mit den Formeln

$$\dot{C}d + C_{12}H_{11}PO_4 \text{ oder } O_5$$

nahe übereinstimmen.

löslich oder wenigstens höchst schwer löslich sind. Quecksilberchlorid wird bei der gewöhnlichen Temperatur nicht gefällt, beim Erhitzen jedoch und auch bei längerem Stehen ohne Erhitzen bildet sich ein Niederschlag. Salpetersaures Silber wird bei der gewöhnlichen Temperatur in weissen Flocken gefällt, welche jedoch beim Stehen an der Luft sich bald bräunen, und beim Erhitzen mit der Flüssigkeit eine dunkel rothbraune Farbe annehmen. Je nachdem man zu dieser letzten Reaction verdünntere oder concentrirtere Lösungen anwendet, und kürzere oder längere Zeit kocht, erhält man Niederschläge von verschiedener Beschaffenheit und Farbe, und zwar zuweilen ein schweres Pulver, welches auf dem Filter einen goldgrünen Glanz zeigt und beim Trocknen zu festen Stücken zusammenbackt, welche auf dem glasigen Bruche dieselbe Farbe besitzen. Vorläufige analytische Versuche, welche ich mit verschiedenen solchen Niederschlägen angestellt habe, gaben mir so verschiedene Resultate, dass ich keine Hoffnung sah, durch diese Verbindung die Frage über die Zusammensetzung der Säure zu lösen, und ich wurde durch dieses Verhalten in meiner Vermuthung bestätigt, dass die Säure sehr leicht Verwandlungen zu erleiden im Stande sei. Dies scheint mir unter andern auch daraus hervorzugehen, dass die auf die oben angegebene Weise gereinigte Säure eine braune Farbe besitzt, während das rohe Produkt ursprünglich farblos ist und seine gelbe Farbe nur der Beimengung eines durch Alkohol abscheidbaren Körpers verdankt. Einmal erhielt ich auch ein Kalisalz als farblose gummiartige Masse, welche mit Wasser und Alkohol farblose Auflösungen bildete und auch bei wiederholtem Abdampfen im Wasserbade sich nicht bräunte, allein dieses unterschied sich ausser der Farbe auch dadurch von dem braunen Salze, dass es den lauchartigen Geruch des rohen Produkts beibehalten hatte und bersalzen nicht zuerst einen weissen, sondern einen bräunlichen Niederschlag hervorbrachte.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die r gegen Chromsäure. Vermischt man die r. ihrer Alkalisalze mit einer Lösung von

saurem Kali, so entsteht anfangs kein Niederschlag, überlässt man aber das Gemisch der Ruhe, so setzt sich nach und nach ein pulverförmiger Körper von hellgrüner Farbe daraus ab. Sehr bald erfolgt diese Ausscheidung, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und einige Zeit darin erhält, namentlich wenn man ihr etwas freie Säure zusetzt. Beim Kochen entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch und es scheidet sich ein copiöser Niederschlag aus, welcher eine mehr oder weniger grüne Farbe besitzt und sich gewöhnlich in Ammoniak zu einer tiefgrünen Flüssigkeit vollkommen auflöst. Säuren fällen aus dieser Lösung einen gallertartigen Körper, dessen Farbe gewöhnlich weniger grün ist, als das zum Auflösen verwendete Produkt, und es bleibt dann die Flüssigkeit mehr oder weniger grün gefärbt. Der gallertartige Körper zieht sich beim Trocknen zu harten Stücken zusammen, wenn die Lösung kalt gefällt worden war; beim Fällen in der Siedhitze wird zuweilen auch ein pulverförmiges Produkt erhalten. Beim Verdampfen trocknet die ammoniakalische Lösung zu einer tiefgrünen, firnissartigen Masse ein, welche keine Spur von Krystallisation zeigt, und sich in Wasser nicht mehr vollständig löst, sondern nur darin aufschwillt und an dasselbe eine kleine Menge einer gelben Substanz abgiebt. Vorläufige analytische Versuche, welche ich mit diesem grünen Körper von verschiedenen Bereitungen angestellt habe, gaben mir ein Mal 46 p. C. Kohlenstoffgehalt und beim Glühen 33 p. C. Rückstand, ein anderes Mal aber 32 p. C. Kohlenstoff und beim Glühen 69 p. C. Rückstand. Auch hier also zeigte sich eine so grosse Verschiedenheit in den Resultaten, dass ich vorläufig auch für diesen Körper die Hoffnung aufgeben musste, mich seiner zur Ausmittelung der Zusammensetzung der in vieler Hinsicht interessanten Säure zu bedienen. — Indem ich hiermit meine vorläufigen Mittheilungen schliesse, und nur noch erwähne, dass vanadinsaures Kali sich dem chromsauren Kali ganz ähnlich verhält, kann ich nicht umhin, auf die Analogie hinzuweisen, welche meine Beobachtungen in mancher Hinsicht mit denen Zeise's über das Verhalten des Phosphors zum Aceton zeigen.

XXXVIII.
Ueber das Aluminium und die Darstellung des Natriums.

Von
H. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. XXXIX, p. 901.)

Das Aluminium, welches Wöhler erhielt, war weniger leicht schmelzbar als das meinige und zersetzte bei 100° C. Wasser, während das von mir dargestellte in der Weissglühhitze von Wasserdampf nur unmerklich verändert wird. Ich glaubte daher Wöhler's Metall sei unrein gewesen. Bunsen bestreitet dies und indem er alle meine Versuche bestätigt, scheint er anzunehmen, dass zwischen den Eigenschaften eines schwammigen, auf chemischem oder elektrischen Wege fein zertheilten Metalles, und denen eines regulinischen oder compakten eine wesentliche Verschiedenheit stattfinden könne. Dies ist eine Frage, über welche nur der Versuch entscheiden kann, und zwar muss derselbe unter ganz besondern Vorsichtsmaassregeln ausgeführt werden. Doch scheint mir diese Frage im vorliegenden Falle nicht in Betracht zu kommen.

Bunsen behauptet, dass das schwammige Aluminium, welches durch die Säule erhalten worden ist, bei 100° C. Wasser zersetzt, und meint, dass sowohl Wöhler als ich mit reinem Metall gearbeitet hätten, welches nur in Folge der verschiedenartigen Aggregation verschiedenes chemisches Verhalten gezeigt hätte. Allein man erinnere sich der Versuche Chevreul's über die Capillaraffinität. Das mittelst der Säule dargestellte Aluminium enthält noch jenes Doppelsalz Chloraluminium-Chlornatrium, welches sich gegen das Metall wie eine Säure verhält. Unter dem Einflusse desselben zersetzt das Metall sehr lebhaft Wasser, und sogar bei gewöhnlicher Temperatur, wenn d' concentrirt ist. In Folge der Capillarverwandtsc dem schwammigen Aluminium die letzten

Chlorürs nie entzogen, und unter dem Einflusse des siedenden Wassers veranlasst diese Verunreinigung eine Wasserstoffentwicklung. Dasselbe gilt von allen schwammigen Metallen, welche aus einer Flüssigkeit abgeschieden sind, unter deren Einfluss sie von Wasser angegriffen werden. Man kann die Reaction des Chloraluminiums auf das Metall durch einen einfachen Versuch nachweisen. Legt man einen Aluminiumdraht in Chlorwasserstoffsäure, so überzieht sich derselbe bald mit weissen unlöslichen Vegetationen, die ohne Zweifel ein Unterhydrochlorat des Aluminiums bilden, und es entwickelt sich Wasserstoff.

Ich bin gleichzeitig in den Stand gesetzt, einige neue Mittheilungen über reines Natrium zu geben. Ich habe die Darstellungsweise desselben und sein Verhalten gegen den Sauerstoff der Luft mit Sorgfalt geprüft, um die Schwierigkeiten, welche mit der Gewinnung desselben verbunden sind, und die Gefahr, der man bei der Manipulation mit demselben ausgesetzt ist, beurtheilen zu können. Das Natrium ist in dieser Hinsicht mit dem Kalium nicht zu vergleichen, welches letztere sich oft schon beim Pressen zwischen trocknem Papier mit einer Art Explosion entzündet, und so höchst gefährlich werden kann. Dagegen kann das Natrium zwischen trocknem Papier ausgeplattet, geschnitten und an der Luft ohne Gefahr bearbeitet werden, sobald man nur alle Feuchtigkeit abhält. Es lässt sich an der Luft bis über seinen Schmelzpunkt erhitzen, ohne dass es sich entzündet, selbst wenn man die Oberfläche oxydfrei glänzend erhält. Ich vermuthete daher, dass nur der Dampf des Metalls entzündbar ist, und dass die lebhafte Verbrennung nur bei einer vom Siedepunkt des Metalls nicht fern liegenden Temperatur vor sich geht, oder wenigstens bei einer Temperatur, bei welcher die Dämpfe eine merkliche Tension erlangen.

Die Darstelluug des Metalls ist äusserst einfach und vielleicht minder kostspielig als die Methoden, deren man sich täglich in den Laboratorien zur Gewinnung der Metalle bedient. Die von Donny und Mareska vorgeschlagene Vorlage hat sich bestens bewährt.

Ein Haupterforderniss bei dieser Methode ist, dass die

oda mit der Kohle so innig als möglich gemischt wird. h mische mit 100 Theilen getrocknetem kohlensauren atron 15 Th. Kreide, und bringe dazu die zur Vertrei- ung der Kohlensäure aus den Carbonaten und des Sauer- offs aus dem Natron erforderliche Menge Holzkohle. as Gemenge rühre ich mit Oel zu einem trocknen Teige n und glühe.

Diese Masse, welche in einer Quecksilberflasche, die ls Retorte dient, erhitzt wird, bleibt bei allen Tempera- uren fast fest, weil der Kalk verhindert, dass sich das ohlensaure Natron von der Kohle trennt und das Gemisch erdickt. Die Temperatur, welche hierbei erfordert wird, st so gering, dass man die Eisenflasche viele Male an- enden kann, ohne selbst den Beschlag zu erneuern. Die peration ist ohne alle Gefahr.

XXXIX.

Analyse der Mineralwässer von Harrogate.

Diese Mineralwässer, welche A. W. Hofmann (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII*, 2. p. 161) untersucht hat, wurden im Mai 1853 und 1854 geschöpft, die Gase theils im November 1853, theils im Februar 1854 gesammelt.

Die Methode der Bestimmung der einzelnen Bestand- heile weicht von der jetzt allgemein üblichen besten nicht b. Die Gase wurden nach Bunsen's Verfahren unter- ucht und auch nach dessen Methode aus dem Wasser usgekocht. Der Totalgehalt an Schwefelwasserstoff wurde n den Quellen selbst mittelst einer titrirten Lösung von od in Jodkalium ermittelt. In den Gasen wurde er, wie e C, durch ein Kalikügelchen absorbirt und die asser gelöst, in der mit Essigsäure angesäuerten urde ebenfalls mittelst der Jodlösung seine Me

stimmt. Das Fluor nach Wilson's (s. dies. Journ. LVII, pag. 254) und das Mangan nach Crum's Methode gesucht, liessen sich zwar nachweisen, aber nicht quantitativ bestimmen.

Auf Antimon, Arsenik, Zinn, Salpetersäure, Phosphorsäure, Lithion und Strontian wurde vergeblich gesucht.

Die Quellen sind zweierlei Art, nämlich:

I. Schwefelwässer.

1. Alte Schwefelquelle.
2. Montpellier, starke Schwefelq.
3. „ milde „
4. Hospital, starke „
5. „ milde „
6. Starbeck, Schwefel-Spa.

II. Stahlwässer.

1. Montpellier, salinische Stahlq.
2. Cheltenham, „ „
3. Tewitt's Quelle.
4. St. John's „

In nachfolgenden Tabellen sind die Resultate der Analysen zusammengestellt; der Schwefelwasserstoffgehalt ist, da die Menge des freien nicht wohl bestimmbar war, als Schwefelnatrium in Rechnung gebracht, während der ganze Gehalt desselben, in Cub.-Zollen ausgedrückt, angegeben ist.

I. Schwefelwässer.

Salzgehalt in 1000 Th. Wasser.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\dot{C}a\ddot{S}$	0,0258	0,0084	0,1723	0,0734	0,0173	0,0123
$\dot{C}a\ddot{C}$	0,1747	0,3419	0,2913	0,3630	0,2820	0,0992
CaF	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	schwache Spur
CaCl	1,1548	0,8753	—	—	—	—
MgCl	0,7866	0,7729	0,2447	0,1648	0,0048	—
$\dot{M}g\ddot{C}$	—	—	0,0463	0,0824	0,1469	0,0768
KCl	0,9141	0,0813	0,0566	0,1527	0,3557	—
$\dot{K}\ddot{C}$	—	—	—	—	—	0,1740
NaCl	12,2378	11,3542	3,3098	5,2446	3,1435	1,7368
NaBr	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
NaJ	—	—	—	—	—	—
NaS	0,2187	0,2038	0,0484	0,1017	0,0043	0,0244
$\dot{N}a\ddot{C}$	—	—	—	—	—	0,0732
NH_4	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
$\dot{F}e\ddot{C}$	—	—	—	0,0150	—	—
$\dot{M}n\ddot{C}$	—	—	—	Spur	—	—
$\ddot{S}i$	0,0034	0,0261	0,0024	0,0075	0,0212	0,0250
Organ. Stoffe	Spur	Spur	Spur	0,0180	Spur	9,0248
Summe	15,5159	13,6639	4,1718	6,2231	3,9757	2,2465
Fester Rückst. n. d. Verdampfen	15,4780	13,5581	4,1029	6,2589	3,8935	2,2638

Gasgehalt der Schwefelwässer.

A. Gase, die durch Kochen aus dem Wasser im Vacuo ausgetrieben waren.

Zusammensetzung in 100 Volumen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\ddot{C}$	61,06	70,62	62,50	31,79	44,07	49,78
C_2H_4	16,17	2,71	3,99	0,52	22,80	27,71
HS	14,69	—	—	1,81	—	Spur
O	—	2,46	—	—	7,82	—
N	8,08	24,21	33,51	65,88	25,31	22,51
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

B. Gase, die sich von selbst aus dem Wasser entwickeln.

Zusammensetzung in 100 Volumen.

	1.	4.
$\ddot{C}$	3,28	0,09
C_2H_4	40,00	—
HS	Spur	Spur
O	—	—
N	56,72	99,91

NB. Die über den Analysen stehenden Zahlen 1. 6. beziehen sich auf die unter diesen Ziffern angeführ Namen der verschiedenen Schwefelwässer.

C. In der Gallone Wasser sind enthalten Cub.-Zoll Gas

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\dot{C}$	22,03	14,01	14,28	9,54	10,20	9,26
C_2H_4	5,84	0,53	0,90	0,15	5,28	5,15
HS	5,31	—	—	0,54	—	Spur
O	—	0,48	—	—	1,81	—
N	2,91	4,82	7,67	19,78	5,87	4,21
Summe	36,09	19,84	22,85	30,01	23,16	18,62

D. Totalgehalt an HS in Cub.-Zollen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Febr. 1854.	24,0		5,262	10,888	0,368	2,103
März 1854.	26,9				3,54	
Mai 1854.		23,35				
		25,4				

II. Stahlwässer.

Salzgehalt in 1000 Th. Wasser.

	1.	2.	3.	4.
$\dot{C}a\ddot{S}$	—	—	0,0090	0,0043
$\dot{C}a\ddot{C}$	—	0,1590	0,0205	0,0323
CaF	—	Spur	—	?
CaCl	2,3530	0,7351	—	—
MgCl	0,5038	0,4845	—	—
$\dot{M}g\ddot{C}$	0,5880	—	0,0381	0,0434
KCl	0,1611	0,3903	0,0189	—
$\dot{K}\ddot{C}$	—	—	0,0151	0,0141
NaCl	9,2960	2,2617	0,0040	0,0220
NaBr	Spur	Spur	Spur	?
NaJ	—	—	—	?
$\dot{N}a\ddot{C}$	—	—	—	0,0191
NH_3	Spur	Spur	Spur	Spur
$\dot{F}e\ddot{C}$	0,0395	0,0659	0,0194	0,0087
$\dot{M}n\ddot{C}$	Spur	Spur	Spur	?
$\ddot{S}i$	0,0134	0,0206	0,0220	Spur
Organ. Materie	Spur	0,0400	0,0095	Spur
Summe	12,9548	4,1071	0,1565	0,1439
Fester Rückst., durch den Versuch direkt *gefunden*	12,7561	4,0096	0,1554	0,1365

In Wasser gelöste Gase, durch Kochen im Vacuo ausgetrieben.

Zusammensetzung in 100 Vol.

	1.	2.	3.	4.
C	71,83	76,4	66,66	67,63
C_2H_4	7,15	19,6	—	0,68
O	1,52	4,0	2,82	3,04
N	19,50		30,52	28,65

Cub.-Zolle Gas in 1 Gallone Wasser.

	1.	2.	3.	4.
C	24,17	19,50	11,85	14,95
C_2H_4	2,40	5,00	—	0,15
O	0,51	1,02	0,40	0,67
N	6,48		5,53	6,35
Summa	33,56	25,52	17,98	22,12

Anm. Die Zahlen 1—4 über den Analysen bedeuten die Benennung der Stahlwässer (s. oben).

XL.

Ueber Oxydations- und Reductionsanalysen.

Die bisher vorgeschlagenen besten voluminometrischen Methoden, in denen als reducirende Körper $\ddot{S}$, SnCl, Fe, $\dot{F}e\ddot{S}$, $\ddot{C}$, $2KCy + FeCy$, Salze des $\dot{C}u$ und $\ddot{A}s$, als oxydirende Cl, J in Lösung, $\dot{K}\ddot{\ddot{M}}n$ und $\dot{K}\ddot{C}r_2$ in Anwendung kommen, hat Dr. Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 51) einer Kritik unterworfen und sie zum Theil mit Verbesserungen versehen.

Da wegen der Aufbewahrung die Beständigkeit einer titrirten Lösung eine kostbare Eigenschaft ist, welche viel Arbeit erspart, so giebt es unter den obgenannten Substanzen nur wenige, welche dieser Anforderung völlig entsprechen. Unter den reducirenden sind die Oxalsäure und das Kaliumeisencyanür an der Luft unveränderlich; aber beide finden nur wenig ausgedehnte Anwendung, da die

Kleesäure eine nur schwach reducirende Wirkung äussert und das Blutlaugensalz mit übermangansaurem Kali meist nur zur Bestimmung seiner selbst dient. Vor der sehr kräftig reducirenden S̈, welche den Nachtheil der Flüchtigkeit und grossen Veränderlichkeit hat, besitzt das SnCl den Vortheil einer weit grösseren Beständigkeit in concentrirter Lösung und eben so grosser Empfindlichkeit gegen die Jodstärke. Es ist daher dieses Salz das empfehlenswertheste neben Äs, von welcher letztern später ausführlicher die Rede sein soll.

Unter den kräftigsten Oxydationsmitteln steht Chlor oben an, bietet aber so viel Unsicherheit bei Anwendung in titrirten Flüssigkeiten und auch als Gas dar, dass es nur selten oder gar nicht in Gebrauch kommt. Das übermangansaure Kali ist bekanntlich ebenfalls sehr veränderlich und so bleiben nur Jod und $\dot{K}\ddot{C}r_2$ als leicht anwendbar übrig. Unter diesen verdient wiederum das $\dot{K}\ddot{C}r_2$ den Vorzug, weil es leicht rein erhalten und ohne grosse Unbequemlichkeit abgewogen werden kann. Soll Jod in Anwendung kommen, so empfiehlt der Verf. seine Reinigung durch Sublimation im Gemenge mit trocknem Jodkaliumpulver, statt wie Bunsen thut die umständliche Correction für die Beimengung durch besondere Analyse vorzunehmen.

Statt wie Streng (s. dies. Journ. LXII, 306) eine beliebig starke Auflösung des $\dot{K}\ddot{C}r_2$ in Wasser zu machen und die Resultate der damit bewirkten Analyse einer oft verwickelten Rechnung zu unterwerfen, empfiehlt der Verf. die Lösung in einem bestimmten Verhältniss zum Atomgewicht des Salzes zu machen, so dass z. B. $^1/_{20}$ Atom (4,957 Grm.) in 1000 C. C. gelöst sei. Dann entspricht 1 C. C. $^1/_{10000}$ Atom jeglichen Körpers, der bei der Reduction oder Oxydation 1 Atom Sauerstoff abgiebt oder aufnimmt. Denn $\dot{K}\ddot{C}r_2$ giebt in allen Fällen 3 At. O ab. Wenn man dann von dem zu untersuchenden Stoff $^1/_{100}$ At. abwägt und derselbe ist rein, so verbraucht er 100 C. C. *Chromsalz*lösung. Wägt man aber den Stoff in beliebigen

Mengen ab, so hat man dann die verbrauchten C.C. Chromlösung mit $^1/_{10000}$ seines Atomgewichts zu multipliciren. Es ist ferner zweckmässig, wenn der Chromlösung gegenüber eine Zinnchlorürlösung als reducirendes Mittel dient, diese von gleichem Gehalt wie die erste anzufertigen, damit eine weitere Rechnung erspart wird. Dann muss aber die Zinnsalzlösung in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas oder Wasserstoff aufbewahrt werden.

Die Analyse des Braunsteins mittelst überschüssigen SnCl und nachherige Austitrirung des letztern mit $\dot{K}\ddot{C}r_2$ gelang nicht, weil der Braunstein stets Eisenoxyd enthält. Nun bildet sich aber aus der überschüssigen Salzsäure $\dot{F}eCl_3$ und dieses zersetzt Jodkaliumkleister unter Ausscheidung von Jod ($\dot{F}eCl_3$ und KJ=2FeCl,KCl und J). Zur Wiederzerstörung der Jodstärke dient aber nicht ein $\dot{F}e$salz, sondern nur SnCl; es wird also von letzter Substanz mehr verbraucht, als dem Gehalt an $\ddot{M}n$ entspricht.

Sehr gut gelingt die Titrirung der chromsauren und chlorsauren Salze mittelst SnCl und $\dot{K}\ddot{C}r_2$ und man erspart sich dabei die Destillation, welche nach Bunsen's Verfahren nothwendig ist. Eben so kann Jod in der Zinnlösung gelöst und mit $\dot{K}\ddot{C}r_2$ bestimmt werden, und Jodmetalle kocht man mit neutralem $\dot{F}eCl_3$ in einem Destillationsapparat und leitet das übergehende Jod in Zinnchlorürlösung, wo es dann bestimmt wird.

Die Bestimmung des Kupfers nach Streng (a. a. O.) schliesst zugleich die Probe auf Traubenzucker ein, indem man zuerst die zuckerhaltige Substanz mit überschüssiger alkalischer Kupferoxydlösung erwärmt und dann das ausgeschiedene $\dot{C}u$ in Salzsäure löst und mit $\dot{K}\ddot{C}r_2$ titrirt.

Das Zinnoxydul- und Kupferoxydulsalz können nur in saurer Lösung als Reductionsmittel angewendet werden. In der arsenigen Säure hat der Vf. aber auch ein solches erkannt, welches in alkalischen Lösungen weit empfindlicher ist als in sauren. Diese letzte Bemerkung hatte schon Penot, wenn auch unbewusst, gemacht, indem er bei der

Chlorkalkprobe die Lösung der $\ddot{A}s$ in $\dot{N}a\ddot{C}$ anwendete (s. dies. Journ. LIX, 59) und als Reagens für die vollendete Operation Papierstreifen mit Jodnatriumkleister. Statt des letztern, der wegen seines Gehalts an jodigsaurem Natron (?) sehr unsicher sein soll, ist es besser, Jodkaliumkleister zu brauchen. Setzt man Jodstärke zu einer Auflösung von $\dot{N}a\ddot{A}s$ in $\dot{N}a\ddot{C}$, so wird die blaue Farbe sofort vernichtet, während dies in der salzsauren Lösung des $\dot{N}a\ddot{A}s$ nicht geschieht. Enthält aber die erstere Lösung nur wenig überschüssiges $\dot{N}a\ddot{C}$, so wird durch die nachherige Titrirung eine geringere Menge $\ddot{A}s$ gefunden. Es entstehen nämlich aus $\dot{N}a\ddot{A}s$, 2J und 2H folgende Zersetzungsprodukte: $\dot{N}a\ddot{A}s$ und 2HJ; sind nun für letztere 2 At. $\dot{N}a\ddot{C}$ da, so bilden sich 2 NaJ und jedes neue Atom $\dot{N}a\ddot{A}s$ kann weiter auf J in der Jodstärke wirken; findet sich jedoch für 2HJ nur 1$\dot{N}a\ddot{C}$ und x$\dot{N}a\ddot{A}s$, so verdrängt HJ die $\ddot{A}s$ aus ihrer Verbindung und diese, sofern sie nicht an Alkali gebunden ist, wirkt nicht auf Jodstärke, sie entschlüpft also bei nachherigem Zusatz des oxydirenden Mittels, weil dieses viel eher Jod frei macht, als es die $\ddot{A}s$ zu $\ddot{A}s$ oxydirt. Es ist also ein Ueberschuss des $\dot{N}a\ddot{C}$, der seinerseits wie bekannt auf Jodstärke nicht einwirkt, nicht nur statthaft, sondern sogar erforderlich. Und daher ist die alkalische Lösung des $\dot{N}a\ddot{A}s$ wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen atmosphärischen und ihrer leichten Oxydationsfähigkeit durch eben aus Verbindungen frei gemachten Sauerstoff ein vortreffliches Titrirmittel für Chlor, Jod, Chlorkalk und dergl., und zwar um so mehr, da auch die letztgenannten Stoffe in sauren Lösungen Anlass zu Verlusten geben wegen ihrer Leichtflüchtigkeit.

Die bei der Titrirung anzuwendenden Lösungen bestehen darnach:

1) in der normalen Lösung von $\ddot{A}s$ d. h. 4,95 Grm. reine $\ddot{A}s$ und 20—25 Grm. $Na\ddot{C}$ (krystallisirt) zu 1000 C. C. gelöst,

2) in der normalen Jodlösung d. h. 12,7 Grm. reines *Jod in KJ* gelöst und zu 1000 C. C. verdünnt;

ausserdem sind einige Streifen Jodkaliumkleister-Papier erforderlich.

Die abgewogene Menge $\dddot{A}s$ wird in kochendem Wasser im $\dot{N}a\ddot{C}$ gelöst; die Jodlösung aber, wenn man kein chemisch reines Jod hat, wird etwas stärker als nöthig angefertigt (z. B. 13,5 Grm. Jod im Liter Wasser), dann mit der normalen $\dddot{A}s$lösung austitrirt und so verdünnt, dass je 1 C. C. der einen Lösung 1 C. C. der andern entspricht.

Die Operation der Titrirung geschieht so: die abgewogene oder abgemessene Menge des zu untersuchenden Körpers wird in einem Becherglas so lange mit der normalen Lösung von $\dddot{A}s$ versetzt, bis das Jodkaliumkleisterpapier durch einen Tropfen davon nicht mehr gebläut wird, dann bringt man frischen Kleister ins Becherglas, titrirt mittelst der normalen Jodlösung aus einer Handpipette und zieht die verbrauchten C. C. der letztern von denen der erstern ab. Der Rest wird mit $^1/_{10000}$ Atomgewicht des untersuchten Körpers multiplicirt und liefert dann das gesuchte Produkt, da die in den normalen Titrirflüssigkeiten enthaltenen Mengen von Jod und $\dddot{A}s$ gerade $^1/_{10}$ Atom entsprechen.

Es muss bemerkt werden, dass die anscheinend einfachste Titrirmethode, in die mit Jodkaliumkleister versetzte $\dot{N}a\dddot{A}s$lösung die chlorhaltige Substanz einzugiessen, sehr unsichere Resultate liefert, weil die localen Wirkungen auf die Stärke zu beträchtlich und mit wechselnder Verdünnung sehr ungleich sind.

Die grossen Vorzüge, welche in der Sicherheit der Anwendung von $\dot{N}a\dddot{A}s$ in $\dot{N}a\ddot{C}$ bei jenen Prüfungen liegen, empfehlen diese Methode schon hinlänglich, und dass dabei die zu prüfenden Substanzen, wie Chlorkalk etc. nicht in die Bürette gelangen, ist noch eine weitere schätzbare Eigenschaft.

Die Versuche, mittelst derer der Verf. seine verbesserte Methode Penot's geprüft hat, erstrecken sich auf Chlorwasser, Chlorkalk, Jodkalium und Jod und lieferten sehr zufriedenstellende übereinstimmende Resultate.

Dass mittelst dieses Verfahrens auch dieselben Titrirungen vorgenommen werden, bei welchen Bunsen Chlor oder Jod abdestillirt, leuchtet von selbst ein. Man braucht das Cl oder J nur in die Lösung des $\dot{N}a\ddot{A}s$ zu leiten und den Ueberschuss der letztern mit Jod auszutitriren.

XLI.

Neue Methode der Schwefelbestimmung.

Diese Methode ist auf Bunsen's Vorschlag von W. J. Russell (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* Oct. 1854, Vol. VII, 3. p. 212) geprüft und besteht in der Oxydation des Schwefels mittelst Quecksilberoxyd. Man verfährt auf folgende Art:

In ein gewöhnliches Verbrennungsrohr, welches an einem Ende zugeschmolzen ist und für leicht verbrennliche Substanzen ungefähr 13—14 Zoll Länge hat, werden zuerst 2—3 Grm. reines Quecksilberoxyd und dann gleiche Gewichte $\dot{N}a\ddot{C}$ und $\dot{H}g$, unter einander gemischt, eingetragen. Ist die zu untersuchende Substanz fest, so wird sie wie bei gewöhnlichen Verbrennungsanalysen eingetragen und gemengt. Das offene Ende des Rohrs wird durch einen Kork mit einem kleinen gebogenen Glasrohr verschlossen, welches unter Wasser taucht, damit der Gasstrom sich leicht reguliren lässt und die Quecksilberdämpfe sich verdichten. Vor dem Beginn des Erhitzens muss der Schirm vor der Stelle, wo die Substanz liegt, angebracht werden; dann erhitzt man ungefähr 2 Zoll lang vor dem Schirm sehr stark und hält diese Hitze während der ganzen Analyse an. Gleichzeitig erhitzt man einen andern Theil des Rohrs näher am Ende, aber nicht so stark, damit es abwechselnd im Rohr Stellen giebt, wo das Quecksilberoxyd nicht zersetzt wird. Hat die Stelle beim Schirm helle Rothgluth erlangt, so entfernt man denselben und heizt schnell die Substanz auf, so dass die Zersetzung in 10

bis 15 Minuten beendet ist und zu gleicher Zeit werden die vorher unerhitzt gebliebenen Stellen geglüht, zuletzt die zuerst eingeschüttete Quantität des Quecksilberoxyds. Von Zeit zu Zeit prüft man das entweichende Gas, ob es auch überschüssigen Sauerstoff enthält. Nach beendigter Operation schüttet man den Inhalt des Rohrs in ein Becherglas, löst ihn in Wasser auf, setzt ein Paar Tropfen Quecksilberchlorid hinzu, um etwa gebildetes Schwefelnatrium zu zerlegen, und säuert endlich die Lösung mit Salzsäure an. Das etwa vorhandene Schwefelquecksilber wird mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt und die sämmtliche in der Lösung befindliche Schwefelsäure auf die gewöhnliche Art durch Chlorbaryum gefällt.

Um den Fehler, welcher durch den unvermeidlichen und schwer zu entfernenden Schwefelsäuregehalt des kohlensauren Natrons entsteht, zu eliminiren, wird ein Gemisch von demselben mit Quecksilberoxyd, wie es zu den spätern Analysen dienen soll, vorräthig gemacht und davon 30—40 Grm. erhitzt und auf den Gehalt an Schwefelsäure geprüft, welcher dann bei allen spätern Analysen in Abzug gebracht wird.

Wie genau das Verfahren sei, zeigen folgende Beispiele:

0,121 krystallisirter Schwefel gaben 0,8827 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,121 Schwefel.

0,5608 Schwefelcyankalium lieferten 1,3414 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 32,8 p. C. Schwefel.

Die Rechnung verlangt 32,989 p. C. Schwefel.

0,157 Schwefelkohlenstoff gaben 0,9645 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 84,26 p. C. Schwefel.

0,156 Schwefelkohlenstoff gaben 0,9569 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 84,13 p. C. Schwefel.

Die Rechnung verlangt 84,21.

Wenn solche flüchtige Körper nach dieser M untersucht werden sollen, so muss man ein sol Verbrennungsrohr anwenden. Die Substanz wird kannter Art in ein zugeschmolzenes dünnes Glas

eingetragen, welches mittelst eines eingeführten Glasstabs zertrümmert wird, sobald der Theil der Röhre in der Nähe des Schirms, dann ein Theil ungefähr in der Mitte und endlich ein Theil gegen das offene Ende zu in Rothgluth sich befinden. Den Glasstab zieht man dann aus der Röhre heraus und verschliesst das Ende wie bei dem vorigen Verfahren angegeben ist. Dann entfernt man den eisernen Schirm und deckt die Stelle, wo die Kugel mit dem Schwefelkohlenstoff liegt, durch einen kleinen Pappschirm, damit die heisse Kohle nicht sogleich den Schwefelkohlenstoff verdampfe. Daher soll die nächste glühende Stelle des Verbrennungsrohrs nicht näher als 3 — 4 Zoll an die Kugel herangehen. Theilt sich alsdann die Wärme jener Stelle nach und nach mit, so entfernt man den Pappschirm, und die Aufheizung des Rohrs schreitet allmählich nach beiden Enden hin fort.

XLII.

Ueber Bestimmung des Broms neben Chlor.

Die bekannte Ermittlung des Broms auf indirecte Weise, indem der Gehalt eines aus AgCl und AgBr gemischten Niederschlags an Silber bestimmt wird, hat Dr. Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 76) dahin vereinfacht, dass er eine gewogene Menge Silber, die z. B. in einer titrirten Lösung von $\dot{A}g\ddot{N}$ enthalten ist, zur Fällung benutzt und den entstandenen Niederschlag dem Gewicht nach bestimmt. Das Auswaschen desselben geschieht durch Decantation mittelst Heber und das Trocknen in demselben Gefäss, worin er sich ausschied und ausgewaschen wurde. Da die Menge des reinen Silbers in ihm bekannt ist, so giebt der Ueberschuss an Gewicht, über das aus dem Silbergehalt berechnete Chlorsilber, mit 1,796

multiplicirt, den Bromgehalt an (Rose, ausführl. Handbuch. II. pag. 602).

Die titrirte Silberlösung verfertigt der Verf. entweder durch Auflösen von 10,8 Grm. reinen Silbers (= $^1/_{10}$ Atom) oder 17 Grm. reinen $\dot{Ag}\ddot{N}$ in Wasser zu 1000 C. C., so dass jeder C. C. = $^1/_{10000}$ Atom Chlor- oder Brom-Verbindung ist.

Wenn in einer Flüssigkeit Brom- und Chlor-Verbindungen zugleich da sind, so fällt nach Fehling bei Zusatz von Silbersalz zuerst alles AgBr aus. Man braucht daher in diesem Fall nicht alles durch Silbersalz Fällbare zu zersetzen. Um aber sicher zu gehen, ist es am besten, die Bromsalze mit Salzsäure und Braunstein zu destilliren, so lange noch gelbes Gas übergeht, und das Destillat in Ammoniak zu leiten. Das Ende des Uebergangs des Broms macht sich an der Farbe sehr scharf bemerklich und man hat dann eine Lösung, welche weit mehr Brom- ammonium als Chlorammonium enthält. Dieselbe wird mit Salpetersäure angesäuert und mit der normalen Silberlösung gefällt, der Niederschlag ist citronengelb. Es reicht in der Regel hin, so lange von der Silberlösung hinzufliessen zu lassen, bis noch eine leichte Trübung entsteht und den etwaigen Rest unausgefällt zu lassen; dann ist man sicher, einerseits alles in den verbrauchten C. C. enthaltene Silber und andererseits alles in der Lösung vorhandene Brom im Niederschlag zu haben.

Die Proben, welche der Verf. mit den verschiedenen Abänderungen dieser indirecten Methode in Bezug auf die Mutterlauge der Saline Münster von Stein bei Kreuznach machte, gaben als procentigen Bromgehalt 0,647, 0,662 und 0,689.

XLIII.

Voluminometrische Bestimmung des Kupfers.

Diese von C. Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, pag. 97) vorgeschlagene Methode beruht auf der Ausfällung des Kupfers durch Eisen und Ermittlung der an die Stelle des Kupferoxyds getretenen Menge Eisenoxydul vermittelst übermangansauren Kalis.

Das Verfahren ist folgendes:

Das zu untersuchende Kupfersalz wird gelöst mit einigen Tropfen Salzsäure, $^1/_4$ reinem Kochsalz und einer Anzahl weicher Eisendrähte in einem gut verstöpselten Gefäss bei 25 — 30° R. 1 — 2 Stunden lang digerirt, in welcher Zeit alles Kupfer ausgeschieden ist. Dann wird die Flüssigkeit auf 300 oder 500 C. C. verdünnt und nach der bekannten Art austitrirt, indem man je 10 C. C. mit der Pipette abzieht.

Es ist aber dabei zu beobachten, dass die Flüssigkeit nicht zu sauer sei (sollte denn die freie Salzsäure überhaupt nicht etwas Eisen lösen? D. Red.) und die Wärme nicht höher als angegeben, sonst entsteht ein unlösliches basisches Eisenoxydsalz.

Die Belege für die Güte des Verfahrens umfassen Analysen des Kupfervitriols, reinen Rohkupferdrahts und Messingdrahts und sind sehr befriedigend. Das Verfahren kann aber nur mit Einschränkung angewendet werden, wenn neben dem Kupferoxyd noch manche andere Metalloxyde in Lösung sind. Zink, Nickel und Mangan sind ohne nachtheilige Wirkung, aber Eisenoxyd und manche andere machen jene Methode unanwendbar.

XLIV.

estimmung des Gehalts an Phosphorsäure und phosphorsauren Erden im Harn.

Die titrirende Bestimmungsweise der Phosphorsäure ittelst Eisenchlorid, welche Breed (s. dies. Journ. LVI, 51) zuerst vorgeschlagen hat, und nach ihm Winter und Lehmann anwendeten, ist von R. Duncklenberg ner vergleichenden Untersuchung unterworfen worden, eren Resultat ist, dass Breed's Verfahren den Gehalt an hosphorsäure bald mehr bald minder, aber stets zu hoch ngiebt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, Jan. 1855, p. 88).

Zunächst stellte sich der Uebelstand heraus, dass wenn ie phosphorsäurehaltige Flüssigkeit mit nur wenig überchüssiger Essigsäure versetzt war, die Grenze der Reaction icht deutlich und die erhaltenen Zahlenangaben sehr abreichend waren. Es wurde daher zuvörderst ein genaueres Verfahren der Titrirung gesucht und zu diesem Zweck olgende Reihe abgestimmter Lösungen dargestellt:

A. 20 Grm. reines phosphorsaures Natron [$(\dot{N}a_2\dot{H})\ddot{\dot{P}}$ $+24\dot{H}$] in Wasser zu dem Volumen von 1000 C. C. gelöst.

B. 716 C. C. officinelle (nach welcher Pharmakopöe?) isenchloridlösung mit Wasser ebenfalls zu 1000 C. C. erdünnt; sie enthielt 11,23*) Grm. $\ddot{F}e$ und keine überchüssige Salzsäure und kein Eisenoxydul.

C. 22,59 Grm. sublimirtes Eisenchlorid in Wasser zu 00 C. C. gelöst, enthielt 11,14 Grm. $\ddot{F}e$ und war rein ie die vorige. Von beiden Lösungen entspricht je $\frac{1}{2}$. C. 0,005 Grm. $\ddot{\dot{P}}$.

D. Concentrirte Essigsäure von 1,071 spec. Gew., entält 76 p. C. wasserfreie Essigsäure.

*) Der Verf. giebt statt dieser Zahl die Zahl 11,13 an; aber nach einer eignen Bestimmung ist es die obige. Denn 50 C. C. enthielen nach ihm 0,784 Grm. $\ddot{F}e$. Darum ist auch die Lösung B mit C icht ganz genau übereinstimmend, wie er annimmt; aber die Differenz ist wohl zu vernachlässigen. D. Red.

E. Essigsaure Natronlösung, wovon je 5 C. C. 1 Grm. des Salzes enthalten, so dass aus je 11 C. C. derselben durch eine stärkere Säure 1 C. C. Essigsäure von der Concentration in D frei wird.

F. 1 Grm. Kaliumeisencyanür in 100 C. C. Wasser gelöst. Dient zur Prüfung, ob genug $FeCl_3$lösung zugesetzt ist zu der zu fällenden phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit.

Als 50 C. C. der Lösung A auf ihren Gehalt an $\dddot{P}$ geprüft wurden, stellte sich heraus, dass die Resultate schwanken, wenn der Zusatz von Essigsäure nicht im richtigen Verhältniss zum Volum der Flüssigkeit steht. Ohne Essigsäure tritt die Grenze der Reaction zu spät, bei mehr als 7 C. C. D aber zu früh ein, namentlich wenn A. nicht mit eben so viel Wasser verdünnt wird als von ihm angewendet wurde. Der Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd löst sich nicht nur in Salzsäure, sondern auch in Ueberschuss von Eisenchlorid.

Da die zu prüfende Flüssigkeit zweckmässig nicht über 0,5 Grm. $\dddot{P}$ in 100 C. C. und keine starke freie Säure enthalten darf, damit im letztern Fall nicht so viel essigsaures Natron erforderlich sei (wodurch ein zu grosser Ueberschuss Essigsäure frei werden würde), so macht der Verf. jedesmal eine vorläufige Probe, indem er 100 C. C. der Flüssigkeit mit 5 C. C. E. und 5 C. C. D. versetzt und davon je 20 C. C. in fünf besondere Gefässe giesst. In jedes der letztern wird eine Anzahl halbe C. C. von B. oder C. gesetzt, die nach der muthmasslichen Concentration der Flüssigkeit bemessen ist, z. B. in das eine 6, in das andere 7, in das dritte 8 u. s. w. C. C., wenn man etwa mit Harn zu thun hat, dessen Mengen in 24 Stunden 1000—1500 C. C. betrug. Nach 5 Minuten filtrirt man aus jedem der 5 Gefässe 3 C. C. ab und prüft sie mit F auf Eisenreaction. Zeigt sich diese nicht, so setzt man weitere 5 halbe C. C. B. oder C. zu jedem der fünf Gefässe und so fort.

Diese vorläufige Probe erleichtert die nachherige *genaue Austitrirung* in sofern, als man aus dem Verhalten

der fünf Flüssigkeiten (mit 20 C. C.) gegen die steigenden Mengen von B. oder C. schon weiss, wie viel ungefähr mindestens bei der Probe mit 100 C. C. der Flüssigkeit an C. C. B. oder C. anzuwenden sind. Im Uebrigen verfährt man eben so wie bei der vorläufigen Probe, d. h. man nimmt auf 100 C. C. Flüssigkeit (Harn etc.) 5 C. C. E. (oder bei saurem Harn bis 10 C. C.) und 6 C. C. D., wartet aber lieber 28 Minuten, ehe man die ersten 3 C. C. abfiltrirt. Von dem Endresultat zieht der Verf. stets 2 C. C. ab, welche verwendet werden, um die Eisenreaction deutlich hervortreten zu lassen.

Mittelst der so abgestimmten Titrirflüssigkeiten erhielt der Vf. immer übereinstimmende Resultate und konnte auch dem Harn zugesetztes phosphorsaures Natron richtig ermitteln. Auch die bekannten wesentlichen Bestandtheile des Harns, wie Harnstoff, NaCl, $\dot{N}a\ddot{S}$, $\dot{M}g\ddot{S}$, Harnsäure, Hippursäure, beeinträchtigten jene Methode nicht.

Was die Sicherheit der Methode in Bezug auf die Ausfällung der Phosphorsäure anlangt, so ermittelte der Verf. das Gewicht des ausgeschiedenen, gewaschenen und geglühten Niederschlags, unter der Voraussetzung, dass er $\ddot{\dot{F}}e\ddot{P}$ sei, und berechnete aus der verbrauchten Menge Eisenchloridlösung das Eisenoxyd, aus welchem sich dann die Gesammtmenge von $\ddot{\dot{F}}e\ddot{P}$ sowohl als auch durch Differenz die $\ddot{P}$ ergeben musste. Er fand, dass stets etwas zu wenig $\ddot{\dot{F}}e\ddot{P}$ erhalten wurde, d. h. dass von dem aus dem verbrauchten B. oder C. berechneten Eisenoxyd mehr $\ddot{\dot{F}}e\ddot{P}$ hätte erhalten werden müssen, als die Gewichtsbestimmung des Niederschlags ergab. Obwohl nun dieser Verlust auf den ganzen $\ddot{P}$gehalt fällt, so ist er doch als unbedeutend zu vernachlässigen.

Schliesslich hält es der Verf. für am zweckmässigsten, die Phosphorsäure zuerst an Ammoniak und Magnesia zu binden und diesen Niederschlag alsdann, für sich gelöst, auszutitriren. Dies ist um so leichter, da selbst die gelösten phosphorsauren Erden, ohne selbst mit auszufallen, alle ihre Phosphorsäure in das Talkerdesalz abgeben. Die mittelst seiner verbesserten Methode und zugleich auf dem gewöhnlichen Wege erlangten Resultate über die Bestandtheile einiger Harne stellen wir in folgender Tabelle zusammen.

Harn eines	Harnmenge in 24 St.	Phosphorsäure gefällt als $\dot{F}e\ddot{P}$.	Phosphorsäure durch Titrirung.	Phosphorsäure durch Fällung u. Titrirung.	Phosphorsäure als $\dot{M}g_2\ddot{P}$.	Phosphorsaure Erden.	Schwefelsäure als $\dot{B}a\ddot{S}$.	NaCl nach Liebig.	Harnstoff nach Liebig.
Mannes von 41 Jahren.	C. C.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
21—22. Novbr. 1853.	1640	—	—	—	2,307	0,902	2,216	14,43	33,62
22—23. „ „	1440	—	—	—	2,144	0,763	2,313	11,95	31,68
13—14. Decbr. „	1545	—	2,843	—	—	—	—	—	—
18—19. „ „	1475	—	2,950	—	2,483 2,478	1,033	—	—	—
25—26. 26—27. „ „	1510	—	2,869 2,869 2,869	—	2,657 2,587 2,633	0,931 0,822 0,936	—	—	—
3—4. Januar 1854.	1770	—	2,921	—	2,508	—	—	—	—
7—8. 8—9. „ „	1510	2,186 2,204 2,211	2,920 2,708 2,832	—	2,413	0,944	—	—	—
Nachts 8 Stunden	$\frac{1785}{2}$	—	—	—	0,672	0,193	0,622	3,75	10,71
15—17. Januar 1854 Tags 16 Stunden	$\frac{2040}{2}$	—	—	—	1,629	0,588	1,510	8,77	23,46
Durchschnitt in 24 Stunden	1862	—	—	—	2,301	0,781	2,132	12,52	34,17
1—2. August 1854.	2080	—	2,808	2,392	2,253	0,895	—	—	—
9—10. „ „	1380	—	2,691	2,208	—	—	—	—	—
einer Frau von 37 Jahren.									
22—23. December 1853.	1031	—	2,629	—	—	0,972	1,524	8,25	24,74
4. Januar 1854.	1080	—	3,132	—	—	0,907	—	—	—

XLV.
Ueber Pancreassaft.

Dieses Secret, welches Schmidt und Bidder früher aus einer temporären Fistel der Bauchspeicheldrüse erhielten, hat C. Schmidt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 33) später aus einer permanenten Fistel untersucht. Dasselbe war klar, farblos, von stark alkalischer Reaction, 1,010—1,011 spec. Gew. und fade laugenhaftem Geschmack; es schäumt beim Schütteln stark, wandelt bei +37° Stärkemehl sogleich in Gummi und Zucker um, zerlegt die Fette, trübt sich bei 70° C. und gerinnt vollständig bei 72° C. in Flocken; eben so durch Alkohol und Holzgeist. Das Coagulum löst sich wieder in reinem Wasser und wirkt wie früher, aber durch Sieden, wie durch Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Metaphosphorsäure und Quecksilberchlorid wird diese Wirkung aufgehoben, indem weisse Niederschläge entstehen. Auch Essigsäure, schweflige Säure, gewöhnliche Phosphorsäure, Kali und Ammoniak heben die Wirkung des Pancreassafts auf, ohne jedoch Niederschläge zu bewirken. Kaustische und kohlensaure Alkalien in grösserer Menge verhindern die Coagulation durch Hitze. Lösungen von Fe_2Cl_3 verursachen einen hellbraunen, von Cu einen hellblauen, Jod und HJ dicke rostfarbige, Chlor und Brom gelbe Niederschläge und heben ebenfalls die Wirkung des Saftes auf. Dagegen beeinträchtigen die Wirkung nicht: Strychnin-, Morphin-, Cinchoninsalze, Salicin, Harnstoff, Amygdalin, Aether, Blausäure, Galle und krystallisirtes glykocholsaures Natron. Durch essigsaures Bleioxyd entsteht ein im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher flockiger Niederschlag, der gleich wie die Lösung Stärkemehl zersetzt. Magensaft stört die Wirkung des Pancreassaftes nicht.

Sperrt man Traubenzuckerlösung mit Pancreassaft über Quecksilber ab, so beginnt nach drei Wochen Kohlensäureentwicklung, die nach einigen Tagen aufhört, die Lösung wird sauer, aber sie fault nicht und enthält keine Butter-

säure. Amygdalin wird innerhalb zweier Monate durch Pancreassaft nicht verändert, Harnstoff zersetzt sich mit ihm in 2—3 Wochen in kohlensaures Ammoniak.

Unter 0° gerinnt aus dem Pancreassaft eine durchsichtige Gallert, die über Schwefelsäure zu duchscheinenden Massen eintrocknet, sich aber wieder in Wasser klar löst und überhaupt eine stärkere zersetzende Wirkung auf Stärkemehl äussert, als Pancreassaft. Geschieht das Trocknen bei 30—50° C., so verliert ein bedeutender Theil seine Wirkung.

Im Mittel von 6 Versuchen brachte 1 Grm. frisches Pancreassecret, worin 0,021 Grm. wasserfreie Substanz und zwar 0,014 Grm. organische Substanz (Pancreasferment) enthalten sind, bei 37° C. binnen ½ Stunde 4,672 Grm. wasserfreies Stärkemehl in Lösung.

Die Analysen des klaren farblosen Pancreassaftes von 1,0106 spec. Gew. bei 15° C. lieferten folgendes Resultat für 1000 Th., wobei der Rückstand nach Verdunsten des Wassers bei 110° C. getrocknet war

	aus permanenter Fistel.				aus temporärer Fistel gleich nach d. Operation.	
	I.	II.	III.	Mittel.	IV.	V.
Wasser	976,78	979,93	984,63	980,45	900,76	884,4
Feste Stoffe	23,22	20,07	15,37	19,55	99,24	115,6
Organ. Subst. (Ferment)	16,38	12,45	9,21	12,71	90,44	
Unorgan. Basen u. Salze	6,83	7,52	6,16	6,84	8,80	
Natron (an Ferment geb.)	3,818	2,858	3,249	3,31	0,58	
NaCl	1,917	3,484	2,110	2,50	7,35	
KCl	1,008	1,059	0,738	0,93	0,02	
Phosphors. Kalk	0,051	0,100	0,051	0,07	0,41	
Phosphors. Magnesia und Spuren Eisenoxyd	0,024	0,006	0,005	0,01	0,12	
$\dot{N}a_2\ddot{P}$	0,015	—	—	0,01	—	
Kalk (an Ferment geb.)	—	—	—	—	0,32	
Magnesia (desgl.)	—	0,015	0,006	0,01	—	
	6,833	7,522	6,159	6,84	8,80	

Spec. Gew. 1,0306.

Die bedeutenden Differenzen im Gehalt an festen Bestandtheilen sowohl als auch in den relativen Mengen derselben, welche sich bei Vergleichung des Pancreassaftes aus temporärer Fistel mit dem aus permanenter heraus-

ellen, ist der Verf. geneigt auf Rückwirkung der Innervation auf den Secretionsprocess zu setzen, da sie keinenfalls aus Fehlern der Analyse herrühren können.

Der Pancreassaft trägt zur Verdauung der Fette und Albuminate nichts bei, wie der Verf. schon früher gefunden, aber er ist von Wichtigkeit für den intermediären Darmkreislauf. Denn nach der Berechnung des Verf. wird zufolge der Versuche an Hunden, wonach 1 Kilogrm. des Körpers binnen 24 Stunden an

Magensaft (speichelhaltig) 100 Grm. mit 97,12 Grm. Ḣ, 1,75 organ., 1,13 unorgan. Stoffen und 0,270 HCl.

Galle (speichelhaltig) 20 Grm. mit 19,06 Grm. Ḣ, 0,99 org. 0,10 unorg. Stoffen und 0,059 Ṅa.

Pancreassaft (speichelhaltig) 89 Grm. mit 87,24 Grm. Ḣ, 1,15 org., 0,61 unorg. Stoffen und 0,293 Ṅa

aussondert, aus der Gesammtmenge des circulirenden Bluts $^2/_5$ der unorganischen Salze durch die Pancreasdrüse secernirt und aus dem Darmrohr wieder in den Kreislauf aufgenommen, mehr als die Hälfte des vorhandenen Kochsalzes spaltet sich in HCl und Ṅa, von denen jene durch die Magendrüsen, diese durch die Pancreas ausgeschieden, um später im Verlauf des Intestinaltracts wieder vereinigt als ṄaCl aufgesogen zu werden.

Werden die Erfahrungen an Hunden auf die Menschen übertragen, so müsste ein Mensch von 64 Kilo Körpergewicht in 24 Stunden 4,6 Kilo Pancreassaft secerniren. Davon würden zur eigentlichen Verdauungsfunction 0,08 Kilo genügen, denn die aus der in 24 Stunden ausgehauchten Kohlensäuremenge nach Abzug des Kohlenstoffs aus den Albuminaten berechnete Kohlenstoffmenge, als Stärkemehl in Rechnung gezogen, erfordert nicht mehr als 82,66 Grm. Pancreassaft zur Umwandlung in Zucker. Es sind also 98,2 p. C. des gesammten Pancreassaftes für die Verdauung überflüssig und diese haben nach dem Verf. die Aufgabe, einerseits den intermediären Wasserkreislauf zu vermitteln, andererseits das aus dem NaCl abgeschiedene

Na als stark alkalisches Natron-Albuminoïd (Diastase-Natron) aus dem Blute zu entfernen „Behufs Herstellung des typischen Gleichgewichts zwischen Säuren und Basen."

XLVI.

Ueber die Constitutitution des menschlichen Magensaftes.

Die Zweifel über die bedeutende Menge ausgesonderten Magensaftes suchte C. Schmidt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 42) durch Versuche zu beseitigen, die er an einer gesunden kräftigen Esthin, welche eine Magenfistel hatte, anstellte. Es ergab sich aber im Gegentheil, dass die Menge des Secrets noch grösser sei, als man früher annahm. Jenes Individuum sonderte im Mittel zahlreicher Bestimmungen 14 Kilo Magensaft täglich, 580 Grm. stündlich aus, bei einem Körpergewicht von 53 Kilo.

Das wasserklare und geruchlose Secret war schwach sauer, schmeckte fade, trübte sich beim Erhitzen höchst unbedeutend und war aus nüchternem Magen Morgens abgezapft, nachdem ein paar Dutzend trockner Erbsen in den Magen gebracht waren. Beim Verdampfen hinterliess es einen gelbbraunen, stark sauren zerfliesslichen Rückstand, der geglüht farblose neutrale oder schwach alkalische, mit Säuren nicht aufbrausende Asche gab. Wurde der Saft bei 105° C. destillirt, so entwich Wasser und als der Rückstand öldick wurde, auch Salzsäure, mit Kali oder Baryt destillirt, ein wenig Ammoniak.

Es wurden zwei Antheile von je 400 C. C., an zwei verschiedenen Tagen aufgefangen, analysirt; spec. Gew. 1,0022—1,0024.

Das Resultat der Analyse war:

I. 100 Grm. von 1,00228 spec. Gew. wurden mit 52 C. C. Kalkwasser, worin 0,0581 Grm. Ca waren, übersättigt

d hinterliessen 0,597 Grm. bei 100° C. getrockneten ckstand.

100 Grm. mit Salpetersäure angesäuert gaben 0,549 m. AgCl.

200 Grm. gaben 0,434 kohlefreie Asche, worin 0,03 nmoniakniederschlag (Phosphate von $\dot{C}a, \dot{M}g$ und $\ddot{F}e$), ner durch Fällen mit $\ddot{C}$ 0,0225 $\dot{C}a\ddot{S}$, endlich 0,383 KCl id NaCl, daraus 0,393 $KCl + PtCl_2$.

Summe des gebundenen Chlors 0,1146.

Summe des freien Chlors 0,0211 = 0,0217 HCl.

II. 100 Grm. durch 9 C. C. Kalkwasser mit 0,0105 rm. $\dot{C}a$ neutralisirt, gaben verdampft bei 100° 0,5915 rm. Rückstand.

100 Grm. mit Salpetersäure angesäuert gaben 0,571 rm. AgCl.

150 Grm. mit Kalkwasser neutralisirt und eingetrocknet sferten nach dem Verkohlen aus dem wieder aufgelösten ückstand 0,015 Grm. Ammoniakniederschlag (Phosphate) 043 Grm. $\dot{C}a\ddot{S}$, 0,317 Grm. KCl und NaCl, daraus 0,260 rm. $KCl + PtCl_2$.

Summe des gebundenen Chlors 0,1213.

Summe des freien Chlors 0,0178 = 0,0183 HCl.

Also enthalten 1000 Th. Magensaft

	des Menschen.		von Schaf.	Hund.
Wasser	994,610	994,190	986,147	971,171
Ferment und Spur Ammoniak	3,016	3,374	4,205	17,507
KCl	0,217	0,183	1,557	2,703
NaCl	0,092	0,031	0,114	1,661
NaCl	1,345	1,584	4,369	3,147
HCl	0,570	0,530	1,518	1,078
Phosph. Kalk, Magnesia und $\ddot{F}e$	0,150	0,100	2,090	2,730

Vergleicht man die Menge des täglich secernirten agensafts bei Menschen, Schaf und Hund, so sondert r Mensch 26,4, das Schaf 12 und der Hund 10 p. C. res Körpergewichts aus, und zwar verhalten sich, auf eiches Körpergewicht berechnet, die darin enthaltenen

Substanzen folgendermassen: 1 Kilo Organismus sonder in 24 Stunden Magensaft aus.

	Mensch.	Schaf.	Hund.	Verhältniss.
Wasser	262,523	118,337	97,117	1:0,45: 0,37
Ferment und Ammoniak	0,843	0,505	1,751	1:0,6 : 2,1
HCl	0,053	0,187	0,270	1:3,5 : 5,1
CaCl	0,016	0,014	0,166	1:0,9 :10,4
NaCl	0,387	0,524	0,315	1:1,3 : 0,8
KCl	0,145	0,182	0,107	1:1,3 : 0,7
Phosph. von $\dot{C}a$, $\dot{M}g$, $\ddot{F}e$	0,033	0,251	0,274	1:7,6 : 8,3

Die Secretion des Magensaftes scheint nach besonder durch die Lebensweise des Thieres bedingten Gesetzen statt zu haben, die mit den Wärme- und Athmungsfunctionen in keinem directen Causalzusammenhang stehen.

XLVII.

Notizen.

1) *Ueber Caprylamin.*

Um zu entscheiden, ob der durch Destillation des Ricinusöls mit Kali sich bildende, Alkohol Capryl- oder Oenanthylalkohol sei, suchte Will. S. Squire (*Quaterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII. Jul.* 1854, *p.* 108) die Aminverbindungen darzustellen, da bei diesen schon beträchtliche Unterschiede im Kohlen- und Wasserstoff-Gehalt auftreten und somit sicherere Anhaltepunkte gewähren.

Die Kaliseife des Ricinusöls wurde mit Kalihydrat im Betrag von $^1/_3$ des verseiften Oels destillirt und unter reichlicher Wasserstoffentwicklung ging ein aromatisches Oel über, welches rectificirt bei 179° C. kochte. Die Ausbeute an Alkohol beträgt ungefähr $^1/_5$ des ursprünglich angewandten Oels.

Die Jodverbindung wurde dargestellt, indem man ein *gleiches* Gewicht Jod in dem Alkohol löste und mit Phos-

Phor auf dem Wasserbad digerirt, bis die Lösung farblos geworden. Dieselbe ist ölig und nach dem Waschen mit Wasser ziemlich rein, siedet bei 193°, destillirt aber nicht ohne Zersetzung über, sondern liefert dabei HJ und Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_n.

Das mit alkoholischer Ammoniaklösung in starken Gefässen eingeschlossene Jodid wurde nach zweitägiger Behandlung im siedenden Wasserbade bis auf ein kleines Volum abdestillirt, der Rückstand mit Kali destillirt und das Destillat über Kali entwässert. Rectificirt war es eine farblose, stark alkalische bittere Flüssigkeit von Fischgeruch, 786 spec. Gew., 164° Siedepunkt und auf die Haut wie Seifenlauge wirkend.

In Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt gab die Base ein prächtig goldgelbes Doppelsalz, bis zu einem gewissen Grad in kaltem, besser in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether löslich. Aus heissem Wasser setzte es sich in grossen dünnen Blättern ab, deren Zusammensetzung folgende war:

			Mittel.
Pt	29,36	29,46	29,41
C	28,35	28,39	28,37

Die Base selbst gab bei der Verbrennung:

			Mittel.
C	74,34	74,24	74,29
H	14,72	14,49	14,61
N			11,10

Diese Zahlen stimmen am besten mit dem Caprylamin, weniger mit dem Oenanthylamin überein, wie nachstehende Vergleichung zeigt:

	Caprylamin.	Oenanthylamin.	Platinsalz des Caprylam.	Oenanthylam.
C	74,41	73,04	Pt 29,5	30,7
H	14,72	14,78	C 28,6	30,6
N	10,97	12,18		

Die Untersuchungen Moschnin's (s. dies. Journ. LX, pag. 207) hatten schon zu demselben Resultat geführt, dass der fragliche Alkohol nicht Oenanthyl-, sondern Caprylalkohol sei.

2) *Ammoniak und Fette.*

Bei der wiederholten Analyse der Produkte v Einwirkung des Ammoniaks auf Ricinusöl fand Rowney (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* Vol. VII, 3, dass das aus dem Ricinusöl entstehende Amid nic Playfair angiebt, aus $C_{36}H_{34}NO_4$, sondern nach l Formel aus $C_{36}H_{35}NO_4$ bestehe. Eben so wenig i die Formel Playfair's für die Palmitinsäure C richtig, sondern sie muss $C_{36}H_{34}O_6$ werden und daraus, dass, da die Palmitinsäure durch Behandl Ricinusöls mit salpetriger Säure entsteht, bei diesem keine Zersetzung eintritt, sondern nur eine isom wandlung der im Ricinusöl enthaltenen fetten Säure der Bildung des Elaidins und der Elaidinsäure. D unterwarf Elaidin und Palmin der Einwirkung c moniaks und erhielt sehr schöne Krystalle, wel Zusammensetzung des Oleamids und Ricinolamids wiewohl eine etwas abweichende Form.

Die Relation zwischen der Oelsäure aus Mand der aus Ricinusöl ist folgende:

Oelsäure	$C_{36}H_{34}O_4$.
Oleamid	$C_{36}H_{35}O_2N$.
Elaidinsäure	$C_{36}H_{34}O_4$.
Elaidinamid	$C_{36}H_{35}O_2N$.
Ricinölsäure	$C_{36}H_{34}O_6$.
Ricinolamid	$C_{36}H_{35}O_4N$.
Palminsäure	$C_{36}H_{34}O_6$.
Palmamid	$C_{36}H_{35}O_4N$.

---

3) *Ueber das Phillyrin.*

Der krystallinische Bestandtheil der Rinde v *lyrea*, welcher *Phillyrin* genannt worden ist, wurde Bertagnini (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 109) a Decoct der Rinde, nachdem es mit Kalk oder l behandelt war, durch Abdampfen krystallinisch e

Das reine Phillyrin ist fast geschmacklos, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, nicht in Aether. Seine Lösungen werden nicht durch Metallsalze gefällt und nicht durch Alkalien zersetzt. Aber verdünnte Mineralsäuren zersetzen im Kochen dasselbe in Zucker und eine harzartige Substanz. Dieselbe Zerlegung findet statt, wenn man das Phillyrin der Milchsäuregährung unterwirft, aber nicht durch Synaptas. Man erhält bei der Milchsäuregährung den Paarling des Zuckers reiner als bei der Zerlegung durch verdünnte Säuren. Diesen Paarling nennt der Verf. *Phillygenin;* er bildet eine weisse, perlglänzende, krystallinische Masse, nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether, durch $\dot{H}\tilde{S}$ roth sich färbend.

Die Analyse des Phillyrins gab folgende Resultate:

					Berechnet.
C	57,88	57,66	57,72	57,82	57,75
H	6,63	6,72	6,82	6,73	6,63
O					35,62

Daraus zieht sich die Formel $C_{54}H_{34}N_{22} + 3\dot{H}$. Das Krystallisationswasser entweicht zwischen 50 und 60° und bei 100° getrocknet besteht die Substanz aus $C_{54}H_{34}O_{22}$.

Das Phillygenin besteht in 100 Th. aus:

			Berechnet.
C	67,83	67,60	67,74
H	6,69	6,66	6,45

entsprechend der Formel $C_{42}H_{24}O_{12}$.

Das wasserfreie Phillyrin spaltet sich also unter Aufnahme von 2 Atomen Wasser in Traubenzucker und Phillygenin $C_{54}H_{34}O_{22}$ und $2\dot{H} = C_{42}H_{24}O_{12}$ und $C_{12}H_{12}O_{12}$. Es verhält sich also genau wie das Salicin und das Phillygenin entspricht dem Saligenin. Diese Analogie erstreckt sich auch auf das Verhalten der Chlor- und Brom-Substitutionsprodukte; denn das Bromphillyrin zersetzt sich mit Säuren oder bei der Milchsäuregährung in Zucker und Bromphillygenin, welches in glänzenden Nadeln krystallisirt. Vergleicht man die Formeln des Saligenins und Phillygenins, so findet man, dass letzteres eine polymere

Modification des erstern ist: 3 Aeq. Saligenin ($3.C_{14}H_8O_4$) = 1 Aeq. Phillygenin.

Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Phillyrin in gelbe seidenglänzende Krystalle, concentrirtere in krystallinische Körner, concentrirte und siedende Säure zerlegt es unter Entwicklung von Kohlensäure, salpetrigen Dämpfen, Ausscheidung von Oxalsäure und gelber Krystallblättchen.

---

4) *Kaffeeblätter als Surrogat der Theeblätter.*

In Bezug auf diesen Gegenstand macht Dr. van den Corput zu Brüssel (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 127) das Erstlingsrecht gegen J. Stenhouse (s. dies. Journ. LXI, 351) geltend, indem er schon vor mehren Jahren einige Aufsätze veröffentlicht habe, die auch in verschiedenen englischen und deutschen Zeitschriften aufgenommen seien. Er citirt *Journ. de Medic., de Chirurg. et Pharmac. publié par la Societé des Sciences medicales et naturelles de Bruxelles*, Wittstein, Vierteljahresschrift für Pharmacie I, 345 und Strumpf, Fortschritte p. 72, und bemerkt, dass auf seine Anweisung durch Herrn Consul Sturz dem Herrn Stenhouse die Kaffeeblätter überliefert worden sind. —

Dazu bemerkt die Redaction der Annalen, dass sie durch Herrn Stenhouse beauftragt sei, jene Reclamation und die Ansprüche des Herrn van den Corput anzuerkennen und zu bedauern, dass Stenhouse nicht früher von den Untersuchungen des belgischen Gelehrten Kenntniss gehabt habe.

---

5) *Ueber die Salzquelle bei Torpa,*

von welcher A. Erdmann die Vermuthung aussprach (s. dies. Journ. LXIII, 315), dass sie aus einem Erdreich ringe, welches vormals vom Meere bedeckt war, hat lbers neue Untersuchungen mitgetheilt (*Oefvers. af Förhandl.* 1854, No. 7, p. 219), die jene Vermuthung

bestätigen. Es fand sich nämlich, dass der Grund der Quelle aus einem Lager von Thon bestehe, der ausgebohrt und mit Wasser behandelt, an letzteres dieselben Salze abgab, welche die Quelle enthielt. Der Thon war hell blaugrau, getrocknet fast weiss, sehr zähe, fett anzufühlen und mit ein Paar Procent feinem Quarzsand untermischt. Da anzunehmen ist, dass der Jodgehalt der Quelle aus den Jodverbindungen der Meerespflanzen herrühre, so war zu vermuthen, dass sich auch Pflanzenüberreste in dem Thon finden würden, aber dies war nicht der Fall.

Es wurde auch noch eine andere Salzquelle im District Torpe, Kirchspiel Hjertum, Bohnslän, auf der Westseite des Göthaelf aufgefunden, ungefähr $^1/_8$ Meile von der Torpa Quelle entfernt. Sie hatte am 10. Juli bei + 19° C. Luftwärme eine Temperatur von + 10° C. und ein specifisches Gewicht von 1,0073 — 1,0088. Ihr Salzgehalt bestand in 1000 Th. aus:

NaJ	0,4373
NaCl	8,3350
MgCl	0,4487
$\dot{M}g\ddot{C}_2$	0,7780
$\dot{C}a\ddot{C}_2$	0,3063
$\ddot{S}i$	0,0339
	10,3392

Ausserdem enthielt das Wasser Spuren von $\ddot{F}e$, $\dot{K}$ und $\ddot{\dot{P}}$, und mehr $\ddot{C}$ als die Torpaquelle.

Salzhaltige Quellen ähnlicher Art sollen auch auf dem Gute Ahle und in der Umgegend des Kinckulle vorkommen.

---

6) *Ueber die Verbindungen des Methyl mit Tellur*

theilt Wöhler in einem Briefe an Dumas (*Compt. rend. XI, pag.* 13) Folgendes mit: Das Tellurmethyl, C_2H_3Te, verhält sich wie ein Element, wie ein Metall; es bildet eine röthlich-gelbe, sehr bewegliche Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und einen sehr unangenehmen Knoblauchgeruch besitzt. Sie siedet bei 80°. Im gasför-

migen Zustande hat diese Verbindung, wie das gasförmige Tellur selbst, eine gelbe Farbe, und brennt mit bläuliche Flamme unter Verbreitung dicker Dämpfe von tellurige Säure.

Das *Tellurmethyl* wird leicht erhalten, indem man ein Gemisch der Lösungen von Tellurkalium und von methylschwefelsaurem Baryt destillirt.

Es verbindet sich eben so wie das Telluräthyl*) mit 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod.

Von Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Stickstoffoxyd gelöst. Die Flüssigkeit enthält salpetersaures Tellurmethyloxyd aufgelöst. Dies ist ein farbloses Salz, das in langen Prismen krystallisirt. Es dient zur Darstellung der andern Verbindungen.

Tellurmethyloxyd, C_2H_3TeO, bildet eine weisse, krystallinische Masse, die geruchlos ist, aber einen sehr unangenehmen Geschmack hat. Aus der Luft zieht es wie Kali Wasser und Kohlensäure an; es bläut rothes Lakmuspapier, entwickelt Ammoniak aus Chlorammonium und zersetzt Kupfersalze. Durch schweflige Säure wird es reducirt, dabei scheiden sich ölige Tröpfchen, d. i. das Radikal, ab, welches durch seinen schlechten Geruch charakterirt ist. Man erhält es leicht, indem man Tellurmethylchlorür oder -Jodür durch salpetersaures Silber zersetzt.

Schwefelsaures Tellurmethyloxyd, C_2H_3TeO, SO_3, krystallisirt in grossen, durchsichtigen, sehr regelmässigen Würfeln, ist leichtlöslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol.

Tellurmethylchlorür, C_2H_3TeCl, wird erhalten, indem man die Lösung des salpetersauren Salzes durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt; es entsteht ein weisser, dem Chlorblei sehr ähnlicher, voluminöser Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit auflöst und beim Erkalten in durchsichtigen Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 97,5° scheint nicht ohne Zersetzung flüchtig zu sein, obgleich es einen schwachen Knoblauchgeruch besitzt. Beim Behandeln mit Ammoniak giebt es Chlorammonium und Tellurmethyloxychlorür, $C_2H_3TeO + C_2H_3TeCl$, welches gleich schön krystallisirt.

*) *Dies. Journ.* LVII, 347.

Tellurmethylbromür, C_2H_3TeBr, gleicht vollkommen dem Chlorür, mit welchem es isomorph zu sein scheint. Sein Schmelzpunkt ist 89°.

Tellurmethyljodür, C_2H_3TeJ, wird erhalten, wenn man zu einer Lösung des salpetersauren Salzes oder des Chlorürs farblose Jodwasserstoffsäure oder eine Lösung von Jodkalium setzt. Es entsteht ein sehr schöner gelber Niederschlag, welcher sich jedoch in kurzer Zeit zinnoberroth färbt. Mischt man die Lösungen heiss, so wird er augenblicklich roth und krystallinisch. Derselbe ist Tellurmethyljodür. Er ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, besonders aber in Alkohol löslich. Beim Erkalten scheidet er sich aus den Lösungen in kleinen, schön rothen, glänzenden Krystallen ab.

Mischt man die erkaltete alkoholische Lösung mit Wasser, so bildet sich ein gelber Niederschlag, doch entsteht nach einigen Minuten eine Molekularbewegung in dem Niederschlag, welcher bald ganz und gar in kleine rothe Krystalle umgewandelt ist. Es ist also klar, dass dieser Körper ähnlich dem Quecksilberjodid in zwei Formen, einer rothen und einer gelben, auftreten kann, welche wahrscheinlich von Dimorphie begleitet sind. Leider gelang es nicht, das Salz im gelben Zustande krystallisirt zu erhalten. Es zersetzt sich beim Schmelzen. Schon bei 130° verwandelt es sich in schwarzes Jodtellur.

Es scheint eine flüssige Schwefelverbindung des Tellurmethyls zu existiren, welche bei Behandlung des Chlorürs mit Schwefelwasserstoff entsteht, doch konnte ich dieselbe wegen Mangel an Material nicht hinreichend untersuchen. Bei Behandlung des Tellurmethyloxyds mit Schwefelwasserstoff fällt Schwefel nieder und Tellurmethyl wird frei.

---

7) *Ueber die Einwirkung der Samenflüssigkeit auf neutrale fette Körper*

theilt Longet (*Compt. rend. XXXIX, p.* 1090) als vorläufiges Resultat seiner Untersuchungen über das Verhalten thierischer Flüssigkeiten gegen fette Körper Folgendes mit.

1) Schüttelt man die Samenflüssigkeit mit einem neutralen fetten Körper (z. B. Olivenöl), so entsteht eine milchähnliche Flüssigkeit und es bildet sich eine Emulsion. Diese ist so vollkommen, dass die weisse, rahmartige Flüssigkeit bis zum Augenblick des Faulens (bei 15—20°) ihr Ansehen nicht ändert und eine Trennung des Fettes und der Samenflüssigkeit nicht eintritt.

2) Wird ein ähnliches Gemisch im Wasserbad bis auf 35—40° 14 bis 16 Stunden lang erhitzt, so wird das Fett durch die Samenflüssigkeit nicht zertheilt und emulsionirt, sondern chemisch verändert. Denn der neutrale fette Körper und die alkalische Samenflüssigkeit bilden unmittelbar nach dem Zusammenbringen eine weisse, milchige, alkalisch reagirende Flüssigkeit, nach Verlauf der angegebenen Zeit reagirt sie deutlich sauer.

Wenn auch unter den thierischen Flüssigkeiten die Samenflüssigkeit nicht die einzige ist, welche die Fette verseift, so besitzt die letztere dies Vermögen wenigstens im höchsten Grade.

---

8) *Neue schwedische Mineralien.*

Igelström hat folgende neue Mineralien untersucht (*Oefversigt af Akad. Förhandl.* 1854. No. 5 und 6, p. 156):

1. *Svanbergit.* Findet sich im Horrsjöberg, Elfdahlsdistrict, Wermland, in einem Gang in Quarzfels gleichzeitig mit Cyanit, Pyrophyllit, Lazulith, Glimmer, Quarz und Eisenglanz. Krystallisirt monoklinoëdrisch, die Krystalle sind blassroth (eben so das Pulver), halbdurchsichtig, mit deutlichem Blätterdurchgang und Spaltbarkeit parallel der basischen Fläche. Spec. Gew. 3,30. Härte = 5.

Löthrohrverhalten: Giebt im Kolben ein sehr saures Wasser, auf Kohle entfärbt er sich und schmilzt nur in dünnsten Splittern. Mit Soda in der Reductionsflamme eine rothe Hepar, die mit Wasser grün wird und mit verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. In Borax leicht löslich zu einem eisenfarbigen, in Phosphorsalz zu einem farblosen Glas. Mit Kobaltsolution schön blau.

Das fein geschlämmte Mineral ist grösstentheils in starken Säuren, auch beim Kochen, unlöslich; es löst sich nur ein Theil und der weisse Rückstand ist unangreifbar. Beim Glühen im Platintiegel zeigt das Mineral in beginnender Rothgluth eine Feuererscheinung und zerspringt. Der Glühverlust beträgt 14,09 p. C. Durch Schmelzen mit $\dot{N}a\ddot{C}$ wird das Mineral in Säuren völlig löslich und giebt, in Salpetersäure gelöst, mit molybdänsaurem Ammoniak die bekannte Reaction auf Phosphorsäure.

In 100 Th. enthält der Svanbergit:

$\ddot{S}$	17,32
$\dddot{P}$	17,80
$\ddot{Al}$	37,84
$\dot{Ca}$	6,00
$\dot{Fe}$	1,40
$\dot{Na}$	12,84
$\dot{H}$	6,80
Chlor	Spur

Die rationelle Zusammensetzung dieses Minerals muss eine spätere Untersuchung lehren.

2. *Lazulith* von derselben Fundstätte wie Svanbergit. Nach dem Mittel aus zwei übereinstimmenden Analysen bestand er in 100 Th. aus:

$\dddot{P}$	42,52
$\ddot{Al}$	32,86
$\dot{Mg}$	8,58
$\dot{Ca}$	Spur
$\dot{Fe}$	10,55
$\dot{Mn}$	Spur
$\dot{H}$	5,30
	99,81

Spec. Gew. = 2,78. Blauer Strich und blaues Pulver, in dünnen Splittern blau durchsichtig. Salzsäure zieht Eisen aus und es bleibt ein grünes Pulver zurück. Concentrirte Schwefelsäure löst nach längerer Digestion alles Eisen und der weisse Rückstand wird von Säuren nicht weiter angegriffen. Eben so wirkt Fluorwasserstoffsäure. Durch Glühen wird das Mineral rostbraun und porös, indem

es Wasser verliert. Nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali ist es in Salzsäure völlig löslich. Vor dem Löthrohr giebt es Manganreaction. Aeusserlich gleicht es dem Lazulith von Salzburg.

---

9) *Ueber das Mangostin.*

Die Schalen der Früchte des Mangostanbaums (*Garcinia mangostana*, Familie der *Guttiferen*), welche nach Dr. Waitz (Ausland 1849, I. p. 175) im frischen Zustande gegen Wechselfieber fast besser wirken als Chinarinde, hat Dr. W. Schmid (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 83) einer nähern Untersuchung unterworfen.

Die frische reife Frucht ist von sehr lieblichem Geschmack, hat die Grösse einer Orange, die Gestalt einer Beere und eine dunkel-purpurrothe Farbe. Die alten Schalen, welche der Verf. zur Verfügung hatte, waren braunroth, dick, schwammig, schmeckten zusammenziehend, und enthielten im Innern eine gelbe halbkrystallinische Substanz.

Die fein gepulverten Schalen gaben an kochendes Wasser grösstentheils eisenschwärzenden Gerbstoff ab. Der Rückstand, mit Alkohol behandelt, lieferte eine braune, ins Grüne schillernde Flüssigkeit, welche die erwähnte krystallinische Substanz — vom Verf. *Mangostin* genannt — und ein Harz enthielt, aber beim Erkalten nichts absetzte. Um das Mangostin vom Harz zu trennen, ist es am zweckmässigsten, die siedende alkoholische Lösung allmählich mit kleinen Mengen Wasser zu versetzen, bis sie anfängt trübe zu werden. Dann setzt sich während des Erkaltens das Harz grösstentheils ab und aus der abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich unreines Mangostin in gelben Blättchen aus. Dieses löst man wieder in Alkohol, fällt die Lösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd und zersetzt das Mangostin-Bleioxyd, in Alkohol suspendirt, mittelst Schwefelwasserstoff in der Wärme. Das Filtrat, wie oben mit etwas Wasser versetzt und verdunstet, liefert ein Mangostin, welches nach mehren Umkrystallisationen aus verdünntem Alkohol rein ist.

Das reine Mangostin krystallisirt in dünnen, schön goldgelben, glänzenden Blättchen, welche geruch- und geschmacklos sind, bei 190° C. ohne Wasserverlust zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen, über dem Schmelzpunkt erhitzt theils unverändert sublimiren, grösstentheils aber sich zersetzen. Das Mangostin verbrennt auf Platinblech ohne Rückstand, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und reagirt neutral. In verdünnten warmen Säuren löst es sich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus; in kalter $\dot{H}\ddot{S}$ löst es sich unter partieller Zersetzung mit dunkel-gelbrother Farbe; durch concentrirte Salpetersäure wird es bei höherer Temperatur in Oxalsäure verwandelt. In Alkalien löst es sich mit gelber oder bräunlicher Farbe. Mit Ausnahme des basisch-essigsauren Bleioxyds fällt kein Metallsalz seine Lösung, Eisenchlorid bewirkt eine dunkel-grünschwarze, bei Zusatz von Säuren wieder verschwindende Färbung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat, welches am besten mit der Formel $C_{40}H_{22}O_{10}$ übereinstimmt:

				Berechnet.
C	69,64	69,63	69,74	70,17
H	6,66	6,37	6,44	6,43
O				23,40

Die Bleiverbindung, aus den alkoholischen Lösungen beider Körper so dargestellt, dass nach Zusatz von ein wenig Ammoniak noch nicht alles Mangostin ausgefällt war, stellte einen gelben gelatinösen, in Wasser unlöslichen, durch Säuren zersetzbaren Niederschlag dar, der bei 100° getrocknet leicht gelbgrün wurde, ohne Ausprühen verglimmte und 44,14 p. C. $\dot{P}b$ enthielt, was ungefähr der Formel $(C_{40}H_{22}O_{10})_2\dot{P}b_5 + \dot{H}$ entspricht. Indessen konnte diese Verbindung nicht immer von gleicher Zusammensetzung erhalten werden, denn ein anderes Mal enthielt der Niederschlag nur 37,46 p. C. $\dot{P}b$.

Der Verf. suchte Beziehungen zwischen Mangostin und andern schon bekannten Körpern aus derselben Pflanzenfamilie und behandelte deshalb Gummigutt (aus *Garcinia gutta*), welches nach Johnston aus $C_{40}H_{18}O_{21}$ besteht,

mit Salpetersäure. Er erhielt einen krystallinischen Körper der ein ähnliches Verhalten wie Mangostin zeigte.

Das indische Gelb (*Jaune indien, Purree*), welches angeblich aus dem Harn von Kameelen (oder von Büffeln?) sich absetzt, wenn dieselben Früchte von *Mangostana mangif.* gefressen haben, besteht nach Erdmann (s. dies. Journ. XXXIII, 190, XXXVII, 385) aus euxanthinsaurer Magnesia und die Zusammensetzung der Euxanthinsäure $C_{40}H_{16}O_{21}$ scheint in naher Beziehung zu der des Gummigutt und Mangostin zu stehen. Der Verf. ist daher der Ansicht, dass möglicher Weise im Magen der Thiere Mangostin und Gummigutt in Euxanthinsäure übergehen können.

Bei Versuchen mit Euxanthinsäure fand der Verf., dass dieselbe durch Behandlung mit Schwefelsäure einerseits Euxanthon, wie bekannt (s. dies. Journ. XXXIII, 209) anderseits eine Flüssigkeit giebt, welche wie Zuckerlösung Kupferoxydsalze reducirt.

(Auf meine Versuche über die bei jener Zersetzung entstehende Hamathionsäure (s. dies. Journ. XXXVII, 389) geht der Verf. nicht ein. Ich habe die Angabe des Verf. geprüft und die Thatsache bestätigt gefunden, dass die schwefelsaure Lösung Kupferoxydul reducirt.

E.)

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. Herausgeg. von Liebig, Poggendorff und Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. Sechsten Bandes 1. Liefrg, (33. Liefrg.) Braunschweig, Vieweg und Sohn. 1854.

Ueber eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Von Dr. R. Bunsen. Mit 1 Tafel. Heidelberg 1854. Akad. Verlagshandlung von C. F. Winter. (Vermehrter und verbesserter Abdruck aus den Annalen der Chemie und Pharmacie.)

Traité de chimie organique, par M. Charles Gerhardt. (t. IV.) 10. Livraison. Paris, Firmin Didot frères. 1854.

Archives de Physiologie de Therapeutique et d'Hygiène sous la direction de M. Bouchardat. No. 2, Octobre 1854. (Memoire sur l'action physiologique et therapeutique des ferrugineux. Par T. A. Quevenne.) Paris. Germer-Baillière.

XLVIII.
Ueber die Knochen.

E. Frémy.

(*Compt. rend. XXXIX, pag. 1052.*)

Die Untersuchungen, deren Resultate ich in Folgendem mittheile, erstrecken sich auf einige Fragen über die Entwicklung und die Zusammensetzung der Knochensubstanz bei den verschiedenen Thierclassen.

In einer ausführlichen Abhandlung habe ich die Resultate der bereits über die Knochen gelieferten Untersuchungen*) verglichen, und gezeigt, wie wenig genügend dieselben sind; auch habe ich daselbst die Methoden angegeben, die ich bei der Untersuchung und der Analyse der Knochensubstanz angewendet habe, und successiv die verschiedenen Fragen erörtert, welche meiner Ansicht nach einer Aufklärung bedürfen. In Folgendem theile ich einen Auszug aus jener ausführlichen Abhandlung mit:

1) Aus meinen Analysen geht hervor, dass die in den Knochen enthaltene organische Substanz, welche Ch. Robin und Verdeil in neuester Zeit *Osseïn* genannt haben, mit Leim isomer ist. Die Umwandlung des Osseïns in Leim kann daher bis auf einen gewissen Punkt mit der Umwandlung von Cellulose in Dextrin verglichen werden; sie erfolgt unter denselben Umständen und wird durch Einwirkung der Säuren beschleunigt.

2) Das Osseïn junger Thiere verwandelt sich leichter in Leim als das alter Thiere; bei beiden hat die organische Substanz gleiche Zusammensetzung.

3) Die Analysen, welche ich mit dem Osseïn von Säugethieren, Vögeln, Reptilien und Fischen anstellte, be-

*) Die interessantesten Untersuchungen über die Knochen sind von Vauquelin, Fourcroy, Berzelius, Mérat-Guillot, John, und dann von Chevreul, Boussingault, Marchand, Valentin Rees und v. Bibra veröffentlicht worden.

weisen, dass die Zusammensetzung des Osseïns in den verschiedensten Knochen dieselbe ist.

Das Osseïn ist nicht die einzige organische Substanz in den Knochen; ich fand in den Knochen verschiedener Wasservögel und in den Gräten einiger Fische eine Substanz, welche mit Osseïn isomer ist, aber durch kochendes Wasser nicht in Leim verwandelt wird. Dieselbe ist weiss, durchsichtig, elastisch; stellt man sie mittelst Säuren dar, so behält sie die Form der Knochen.

4) Zahlreiche Versuche zeigten, dass sich das Osseïn in den Knochen in freiem Zustande befindet, und nicht, wie noch jetzt Viele annehmen, mit phosphorsaurem Kalk verbunden ist.

5) Die Untersuchung des unorganischen Theils der Knochen konnte natürlich nur weniger interessante Resultate geben, als die des organischen; allein ich wünschte durch directe Versuche und nicht durch die immer unsichere Interpretation analytischer Resultate, die wahre Constitution des phosphorsauren Kalk in den Knochen zu bestimmen; und meine Versuche beweisen, dass die allgemein angenommene Formel richtig, und dass das Salz ein dreibasisches ist.

6) Ueberdies habe ich gezeigt, dass die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, deren Anwesenheit in den Knochen bis jetzt nicht angenommen worden ist, wahrscheinlich einen Bestandtheil der Kochensubstanz bildet.

7) Das Vorkommen des Fluorcalcium in den Knochen, welches oft in Abrede gestellt worden ist, habe ich durch genaue Versuche nachgewiesen, indem ich aus der Asche eine Säure erhielt, welche Glas ätzte. Die Einwendungen, die man hiergegen gemacht hat, sind leicht zu erklären, denn wenn sich das Fluorcalcium nach Chevreul in den fossilen Knochen in bedeutender Quantität findet, so tritt es in den gewöhnlichen Knochen doch nur in sehr geringer und schwankender Menge auf.

8) Hinsichtlich der Constitution und der Art der Entwicklung der Knochensubstanz haben meine Analysen ergeben, dass der dichte und der spongiöse Theil eines

Knochens verschiedene Zusammensetzung haben. Letzterer enthält immer weniger Kalksalze.

9) Nach Flourens scheidet das äussere Knochenhäutchen fortwährend Knochensubstanz ab, während im Innern des Knochens eine wirkliche Resorption vor sich geht, welche eine continuirliche Bewegung in dem Knochen veranlasst. Es schien mir daher wichtig zu untersuchen, ob zwischen der chemischen Zusammensetzung der neuen Knochenschichten und der der alten eine Verschiedenheit stattfinde. Das ist nach meinen Analysen nicht der Fall.

Diese Resultate, die für die Kenntniss der Knochenbildung wichtig zu sein scheinen, weil sie zeigen, dass das Alter keine merkliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Knochensubstanz verursacht, wurden durch folgende Versuche bestätigt:

10) Ich habe Analysen ausgeführt, welche beweisen, dass der Knochen eines Fötus fast eben so viel Kalksalze enthält als der Knochen eines Greises; dass die ersten Knochenkerne, welche in der knorpeligen Masse eines Fötus erscheinen, dieselbe Zusammensetzung haben, als die Knochen eines Erwachsenen; und dass die Knochentheilchen, welche sich nach einem Bruche im Callus bilden, gleiche Zusammensetzung mit dem gebrochenen Knochen haben. Hieraus geht hervor, dass ein Knochen nicht, wie man lange glaubte, durch langsame und allmähliche Incrustation der knorpeligen Substanz durch die Kalksalze entsteht, sondern, dass die Knochensubstanz durch Zusammentreten von Knochentheilchen gebildet wird, welche wenn sie isolirt, in ursprünglichem Zustande, in dem Callus oder in dem knorpeligen Theile eines Knochens von einem Fötus erscheinen, genau dieselbe Zusammensetzung haben als ein vollständig entwickelter Knochen. Wenn der Knochen eines Greises leichter bricht als der eines jungen Mannes, so rührt dies nicht daher, dass der erstere weniger knorpelig ist und mehr Kalksalze enthält, sondern die Ursache ist, dass in dem Knochen eines alten Mannes die dichte Substanz theilweise durch die schwammige ersetzt ist, wie dies allen Anatomen bekannt ist, und dass der

Knochen eines jungen Mannes wasserhaltiger und folglich elastischer ist.

Die Resultate, zu denen ich hier gelangt bin, stimmen mit denen, welche Nélaton, Ch. Robin und Verdeil neuerdings erhielten, vollkommen überein.

11) Aus meinen Versuchen, die ich anstellte, um die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Knochen und der der kalkigen Körper von allen Thierclassen*) zu ermitteln, geht hervor, dass die Knochen der vollständig entwickelten Wirbelthiere selten über 64 p. C. phosphorsauren Kalk und oft bis 10 p. C. kohlensauren Kalk enthalten. Beide Salze sind also in den Knochen nach einem fast constanten Verhältniss vereinigt, welches 1 Aeq. kohlensauren Kalk auf 3 Aeq. phosphorsauren entspricht. Die Menge des kohlensauren Kalks vermehrt sich etwas mit dem Alter. Der Gehalt an phosphorsaurer Magnesia beträgt im Allgemeinen 2 p. C. Die Knochen von wesentlich verschieden organisirten Wirbelthieren haben oft gleiche Zusammensetzung, so die des Menschen, des Elephanten, des Rhinoceros, des Kalbes, der Ziege, des Kaninchens, des Löwen, des Cachelot, des Wallrosses, des Strausses, der Schlange, des Kabeljau, der Schildkröte, des Butt etc. Dies erklärt sich, denn da die Knochensubstanz bei den verschiedensten Thieren einen hohen Grad von Härte und Widerstandsfähigkeit haben muss, muss sie in allen Fällen fast gleich zuzammengesetzt sein.

Hat das Gesagte im Allgemeinen seine Gültigkeit, so beobachtet man doch einige Verschiedenheiten in der Constitution der Knochen von verschiedenen Thiergattungen; so enthalten die Knochen eines grasfressenden Säugethiers immer mehr Kalksalze als die eines fleischfressenden. Letztere sind ärmer an animalischen Bestandtheilen als die der Vögel, haben aber dieselbe Zusammensetzung als die Knochen der Reptilien.

Die Knochen der Fische zeigen im Verhältnisse ihrer Bestandtheile Abweichungen, welche mit den zoologischen

*) Die Knochen, welche ich analysirte, erhielt ich von Duméril, *Geoffroy*-Saint-Hilaire und Duvernoy.

Principien, auf denen die Classification der Thiere beruht, übereinstimmen.

So haben die Knochen des Karpfens und des Hechtes, welche beide zu den Grätenfischen gehören, gleiche Zusammensetzung mit denen der Säugethiere, während die Knochen des Rochen und des Haifisches, welche zu den Knorpelfischen gehören, weniger Kalksalze als die vorhergehenden enthalten. Der Knorpel der Lampreten enthält nicht wesentlich mineralische Bestandtheile und unterscheidet sich hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung durchaus von dem Knochen eines Fisches, kann auch nicht mehr mit einem Knochen verglichen werden.

12) Die Schuppen haben viel Aehnlichkeit mit den Knochen und Knorpeln der Fische. Manche Schuppen können bis 60 p. C. Kalksalze enthalten, andere, wie die des Karpfens, haben nur 35 p. C. Die Kalksalze sind dieselben als die der Kochen. Die organische Substanz verwandelt sich wie die der Knochen in Leim und hat dieselbe Zusammensetzung.

Diese Angaben stimmen übrigens mit Chevreul's Beobachtungen völlig überein.

13) Bei der Untersuchung verschiedener fossiler Knochen fand ich, dass in denselben die organischen Bestandtheile durch mineralische Substanzen mehr oder minder vollständig ersetzt sind. Letztere können je nach dem Boden kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk, Fluorcalcium oder Kieselsäure sein; diese tritt in der Regel als Quarz auf; auch finden sich Spuren von Eisenoxyd. Manche fossile Knochen enthielten kein Osseïn mehr, andere noch 20 p. C. Letzteres besass noch alle Eigenschaften des gewöhnlichen Osseïns, und wird wie dieses durch kochendes Wasser in Leim verwandelt.

Die mineralische Inkrustation erfolgt in den spongiösen Knochen vollständiger als in den dichten. Es ist leicht, durch die Analyse eines fossilen Knochens die Natur des Bodens, in welchem er enthalten war, zu erkennen; allein es ist unmöglich, das Alter desselben auch nur annähernd durch die Bestimmung des Gehaltes an organischer Substanz zu ermitteln, denn dieselbe hängt lediglich von der

Porosität des Knochens ab. Indem ich vergleichsweise den dichten und den schwammigen Theil desselben fossilen Knochens analysirte, erhielt ich immer sehr schwankende Mengen Osseïn*).

14) Die Geweihe der Wiederkäuer aus der Familie der Hirsche haben mit den eigentlichen Knochen grosse Aehnlichkeit; sie enthalten im Allgemeinen weniger Kalksalze als die dichten Knochen. Die alten sind reicher an mineralischen Bestandtheilen als die jungen.

Bei der Untersuchung einiger Thierzähne**) wünschte ich die Verschiedenheit der Zusammensetzung der Hornsubstanz (*sement*) des Email und des Elfenbeins kennen zu lernen. Das Email enthält nur 2 bis 3 p. C. organische Substanz, 3 bis 4 p. C. kohlensauren Kalk, Spuren von Florcalcium, während die Menge des phosphorsauren Kalks bis auf 90 p. C. betragen kann. Dagegen haben die Hornsubstanz und das Elfenbein genau dieselbe Zusammensetzung als die Knochen.

16) Die kreidigen Concretionen, welche die Arterien der alten Leute verknöchern, sind oft mit Knochen verglichen worden. Ich erhielt solche von Dr. Cazalis und fand, dass sie dieselben Mineralsalze in demselben Mengenverhältniss enthalten, als die Knochen; man findet aber in denselben eine organische Substanz, die nicht Osseïn ist, sondern von eiweissartiger Beschaffenheit zu sein scheint.

17) In der Absicht, einen Vergleich zwischen der Knochensubstanz der Wirbelthiere und einigen kalkhaltigen Bildungen gewisser Zoophyten anzustellen, welche ihrer physikalischen Eigenschaften wegen mit den Knochen verglichen werden können, habe ich einige Seefedern untersucht, auf welche mich Valenciennes aufmerksam machte. Es ergab sich, dass diese kalkhaltigen Bildungen einige Aehnlichkeit mit den Knochen haben, denn sie enthalten

---

*) Girardin und Preisser haben schon eine ausführliche Arbeit über die fossilen Knochen veröffentlicht.

**) Bekanntlich hat Lassaigne eine interessante Arbeit über *die* Zusammensetzung der Zähne der Thiere geliefert.

einen organischen und einen mineralischen Theil, welcher letztere aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk besteht; sie unterscheiden sich aber durch die organische Substanz, welche theilweise in Säuren unlöslich ist, und ausserdem durch die Menge der Kalksalze. Der Gehalt an kohlensaurem Kalk ist grösser als in den Knochen, und der phosphorsaure Kalk beträgt nicht über 24 p. C. während er in den Knochen bis auf 60 p. C. steigt.

18) Bei der Untersuchung von Muschelschalen fand ich bestätigt, dass dieselben keines Falls mit den Knochen zu vergleichen sind, denn sie bestehen fast ausschliesslich aus kohlensaurem Kalk und enthalten nur Spuren von phosphorsaurem Kalk.

Interessant war die Untersuchung der organischen Bestandtheile der Muschelschalen. Die färbende Substanz ist stickstoffhaltig; sie wird, wie bekannt, durch die schwächsten Säuren oder durch wenig hohe Temperatur augenblicklich zerstört. Ich habe mit Valenciennes diese Substanz einer speciellen Prüfung unterworfen, und sie schien uns mit derjenigen, welche die Korallen roth färbt, identisch zu sein.

Ausserdem habe ich eine organische Substanz untersucht, welche sich in manchen Muschelschalen in grosser Menge findet, und die man leicht mittelst Säuren, die den kohlensauren Kalk auflösen, isolirt. Dieselbe ist isomer mit Osseïn, hat getrocknet ein sehr eigenthümliches filziges Ansehen und wird durch kochendes Wasser nicht in Leim verwandelt. Da sie sich durch ihre Eigenschaften von den bis jetzt bekannten organischen Substanzen unterscheidet, schlage ich für sie den Namen *Conchiolin* vor.

Obgleich das äussere Skelet der Krustenthiere in physiologischer Hinsicht keine Aehnlichkeit mit der Knochensubstanz hat, sondern durch eine Art Epidermis, die durch kalkhaltige Ablagerungen verhärtet ist, gebildet wird, so habe ich doch einige derselben analysirt, und die so merkwürdige, stickstofffreie organische Substanz nochmals untersucht, die sich in den Krustenthieren wie in den Insekten findet, und von Braconnot *Chitin* genannt worden ist.

Der unorganische Theil, welcher in sehr unregelmässiger Weise auf der Decke der Krustenthiere abgelagert ist, besteht aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk. Die Menge des ersteren übersteigt nie 6 bis 7 p. C.

Meine Analysen des Chitins stimmen mit den früher angestellten überein und bestätigen, dass dasselbe mit Cellulose isomer ist. Doch ist sie mit dieser nicht zu verwechseln, denn sie giebt mit rauchender Salpetersäure behandelt nicht Pyroxylin, und liefert unter dem Einflusse verdünnter Säuren auch nicht Glucose.

20) Ich habe neulich die verschiedenen stickstoffhalti-Körper des Horns, der Schuppen, der Barten des Wallfisches etc., welche man oft mit dem Osseïn zusammengestellt hat, einer genauern Untersuchung unterworfen, und gefunden, dass es in den thierischen Organismen eine Anzahl stickstoffhaltiger, mit Osseïn isomerer Körper giebt, die sich aber durch ihre Eigenschaften deutlich unterscheiden. Z. B. die Barten des Wallfisches, das Schildkrott, das Conchiolin, die von den Zoophyten abgeschiedene Substanz, welche Valenciennes gegenwärtig untersucht, verwandelt sich beim Kochen mit angesäuertem Wasser nicht in Leim.

Diese verschiedenen Produkte sind bis jetzt mit Unrecht mit dem Osseïn verwechselt worden, und ich schlage vor, sie aus der Classe der gelatinösen Körper zu streichen.

XLIX.

Ueber Urohämatin und seine Verbindung mit animalischem Harze.

Von

Dr. G. Harley.

(Im Auszuge aus den Verhandl. der physik.-medicin. Gesellsch. zu Würzburg, Bd. V, 1854.)

Der Harnfarbstoff in seiner Zusammensetzung mit Harnsäure, Harnsäuresalzen und Phosphaten ist bereits

n Cruikshank, John, Proust, Vauquelin und Chev-
ul als ein saurer Farbstoff oder als eine gefärbte Säure,
rbunden mit Harnsalzen, beschrieben worden. Auch
ogel hat diese Substanz untersucht (*Ann. de chim., Bd.*
VI, p. 306). Er hat in dem Harn bei der Behandlung
sselben mit Alkohol eine Substanz gefunden, die nach
erdunstung der Flüssigkeit als ein Pulver zurückbleibt,
elches an der Luft sich nicht verändert, in Wasser,
hwefelsäure und schwefliger Säure sich auflöst, und eine
thliche Lösung bildet, welche durch Behandlung mit
lpetersäure in Harnsäure sich verwandelt. Ferner hat
geglaubt, dass diese Substanz eine Säure sei, ähnlich
ie Harnsäure, fähig in sie verwandelt zu werden und
ngekehrt. Es wird jedoch in der Folge gezeigt werden,
ass diese Substanz neutral ist, und dass auf diese Weise
lle jene Forscher, welche den Harnfarbstoff als eine Säure
eschrieben haben, mit einer unreinen Substanz gearbeitet,
nd dem Harnfarbstoff den Charakter der Harnsäure ge-
eben haben, oder den der krystallisirbaren, organischen
äuren, welche von dem Harnfarbstoff zu trennen Marcet
Compt. rend. de la Soc. de Biologie 1852, *p.* 57) so viel Schwie-
igkeit fand. Proust hat geglaubt, dass im Harne zwei
Farbstoffe seien: purpursaures Ammoniak (das Murexid
von Liebig) und noch ein anderer, den er aber nicht
versucht hat zu beschreiben.

Bird verneint, dass das purpursaure Ammoniak Aehn-
lichkeit mit dem Harnfarbstoff habe, weil Salzsäure die
Farbe des Harnes vermehrt und die des purpursauren
Ammoniaks zerstört. Auch Berzelius hat dieses be-
stätigt, indem er gezeigt hat, dass dieses Salz in Alkohol
unlöslich, Harnfarbstoff aber löslich sei. Heller gab ihm
den Namen Uroxanthin, aber wie die andern Beobachter
hat auch er ihn nicht von den andern Stoffen getrennt.
Nach ihm ist dieser Körper dadurch charakterisirt, dass
aus ihm Uroglaucin (blau) und Urrhodin (roth) entstehen
bei Behandlung mit Säuren etc. Simon heisst ihn Uroery-
thryn, von welchem Stoffe er glaubt, dass er mit Harn-
säure die rosige Säure von Proust gebe. Virchow*)

*) Virchov, Arch. path. VI. Bd. 2. Heft.

hat eine blaue krystallisirbare Substanz im Harne beschrieben, welche ich in mehreren Arten von Harn, gesunder wie kranker Menschen gesucht habe; aber es ist mir noch nicht gelungen, eine solche zu finden, so dass ich glauben möchte, sie komme nur in gewissen krankhaften Zuständen des Körpers vor. Ich werde weiter von derselben sprechen, wenn ich daran komme die Verwandlung des Farbstoffs in Krankheiten zu betrachten, überhaupt seine Umwandlung in einen blauen Farbstoff, von dem neulich Hassal*) behauptet, dass er die Hauptcharaktere des Indigo habe.

Die wichtigsten Untersuchungen über den Harnfarbstoff sind die von Scherer**). Scherer erhielt zwei Niederschläge aus frischem Harn, den ersten mit neutralem essigsauren Bleioxyd, und den zweiten mit basischem essigsauren Bleioxyd; dadurch bekam er zwei Farbstoffe, welche von einander verschieden sind durch das Verhältniss des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in ihnen. Der erste ist reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff als der andere. Wegen der Aehnlichkeit, die sich aus dieser Elementar-Analyse mit der des Blut-Hämatin ergiebt:

	Hämatin (Mulder).	Harnfarbstoff (Scherer).
Kohlenstoff	70,49	58,43
Wasserstoff	5,76	5,16
Stickstoff	11,16	8,83
Sauerstoff	12,59	27,58
	100,00	100,00

glaubte er schliessen zu dürfen, dass der eine Körper sich aus dem andern bilde, und dass, je reicher der Harn an diesem Farbstoff sei, ein desto bedeutenderer Verbrauch an Blutkörperchen im Lebensprocess stattfinde.

Zu demselben Resultate, wie Scherer, bin auch ich gekommen, aber auf einem andern Wege, und gelang es mir eine vollständig reine Substanz herzustellen. Der Harnfarbstoff, den ich fand (*Chem. et Pharm. Journ. Nvbr.* 1852) enthielt, in gleicher Weise wie Bluthämatin, eine gewisse

*) Hassal, *Lancet. Oct. 1853. p. 320.*

**) Scherer: Ueber die extr. Stoffe des Harns, Liebig's *Annal. d.* Chem. Bd. LVII, p. 180.

Menge Eisen. Und das habe ich nicht allein im Menschenharne, sondern auch im Harne der Ochsen, Pferde, Schafe, Schweine u. s. w. gefunden. Nach einer sorgfältigen Untersuchung der Eigenschaften dieses Farbstoffes, seines Verhaltens überhaupt gegen Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien u. s. w. bin ich überzeugt, dass derselbe nichts anderes ist, als modificirtes Bluthämatin, in welcher Ansicht ich noch bestärkt werde durch meine Entdeckung, dass dieser Körper immer auch Eisen enthält. Die Methode*), welche ich angewendet habe, den Harnfarbstoff im reinen Zustande darzustellen, besteht darin, dass eine grosse Menge Harn verdampft, während dieses Processes aber dafür gesorgt wird, die Salze aus der Flüssigkeit zu entfernen, weil sie in grosser Menge am Boden krystallisirend, die Verdampfung hindern. Hat die Flüssigkeit beiläufig die Consistenz und die Farbe der Melasse bekommen, so wird sie aus dem Wasserbade genommen und der Farbstoff dann durch Alkohol extrahirt. Der Alkohol, welcher nun eine sehr starke Färbung hat, wird erhitzt, bis er kocht und während er kocht, Kalkmilch in kleiner Menge zugesetzt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Jetzt wird er filtrirt und mit Wasser und Aether wohl ausgewaschen.

Die Kalk- und Farbstoff-Verbindung wird, wenn sie getrocknet ist, mit Salzsäure und Alkohol behandelt. Dann wird zu der alkoholischen Lösung eine gleiche Menge Aether gebracht und dieselbe einige Tage hindurch mehrmals geschüttelt, so dass der Aether so viel Farbstoff wie möglich aufnimmt. Durch einen Zusatz von Wasser zu dem Aether, der mit dem Farbstoff stark gefärbt ist, bildet dieser eine Oberschicht und kann von der unteren, dem Wasser, getrennt werden. Die Aetherlösung nun hat eine sehr schöne, weinrothe Farbe, da sie aber noch nicht ganz rein ist, muss sie mit Wasser gewaschen werden, damit sie von der wenigen Säure, welche übrig bleibt, vom Salz und Harz befreit werde; man darf sie aber nicht zu lange mit Wasser behandeln, weil das Wasser immer ein wenig

*) Harley: *Rech. on the Color. princp. of Urine.* Pharm. Journ. 1852.

Farbestoff mit niederschlägt. So befreit, wird die Aetherlösung verdunstet und der reine Farbstoff bleibt als dunkelrothe Substanz auf der Schale zurück, die aber in Alkohol oder Aether aufgelöst, eine prächtige rothe Farbe hat. Verbrennt man nun den Farbstoff, so bleibt ein kleiner Ueberrest, der lauter Eisen ist.

Obgleich bei Scherer's und meiner Methode die Hauptsache die ist, den Harnfarbstoff mit einem anorganischen Körper zu verbinden, um ihn von dem Harne zu zu trennen, und ihn dann durch Behandlung mit einer Säure von dieser Verbindung zu befreien, so ergiebt sich doch ein bedeutender Unterschied derselben. Prof. Scherer fällte frischen Harn mit salpetersaurem Baryt und filtrirte denselben von dem Niederschlage ab. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd gesetzt, bis alles gefällt war, dann der entstandene Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. — In der von diesem zweiten Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt Bleiessig abermals eine Fällung. Auch diese wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Der Barytniederschlag besteht aus den anorganischen Salzen der Phosphorsäure und Schwefelsäure u. s. w.; die zwei letzteren Niederschläge aus der Verbindung des Harnfarbstoffs und von Bleioxydsalzen. Um den Harnfarbstoff von diesen Verbindungen zu befreien, wird derselbe fein zerrieben und mit salzsäurehaltigem Alkohol erwärmt, der Alkohol nimmt den Farbstoff auf, und Chlorblei, weil in Alkohol löslich, bleibt zurück. Verdunstet man sodann den Alkohol und die etwas überschüssige Salzsäure im Wasserbade zur Trockne, so bleibt eine braune schmierige Masse zurück. Man laugt dann diese Masse auf dem Filter so lange mit kaltem Wasser aus, bis dasselbe farblos abläuft, und keine Reaction auf Silberlösung mehr zu erkennen giebt. Diese zurückbleibende Substanz ist es, die Scherer der Elementar-Analyse unterwarf. Es ist ein Pulver von bräunlicher bis schwarzer Farbe, in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in warmem löslich, sehr leicht in Wasser zu lösen, welches etwas Kali oder kohlensaures Alkali enthält, etwas *löslich* in Wasser, welches Kochsalz oder die übrigen Salze

des Harns enthält und sehr leicht in Alkohol löslich. Diese Substanz, obgleich in ihrem Verhältniss zu mehreren Reagentien sich gleich verhaltend mit dem Harnfarbstoff, den ich dargestellt habe, ist doch so auffallend verschieden in ihrer äussern Erscheinung, dass die Vermuthung nahe lag, sie möchte eine Mischung aus meinem Harnfarbstoff und etwas Anderem sein. Um sie zu trennen, wurde sie auf dem Filter mit starkem Alkohol gewaschen, welcher nach dem Verdampfen einen gelblich-rothen Farbstoff zurückliess, der mit meinem früher dargestellten Farstoff schon einige Aehnlichkeit hatte. Noch einmal wiederholte ich das Waschen, aber anstatt Alkohol nahm ich Aether, und nun bekam ich eine schöne rothe Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen eine Substanz hinterliess, welche ich als dieselbe erkannte, die ich nach meiner frühern Methode, vor dem letzten Waschen mit Wasser, bekommen hatte. Ein Theil dieser Substanz wurde verbrannt. Der Rückstand in Salzsäure aufgelöst gab mit Cyaneisenkalium eine blaue und mit Rhodankalium eine röthliche Farbe, was einen Gehalt an Eisen bewies. Wird etwas von dieser Aetherlösung, welche eine saure Reaction hat, in einem Uhrglas verdunstet, so kann man mit Hülfe des Mikroskopes ausser dem rothen Farbstoffe eine sehr schöne krystallisirte Substanz wahrnehmen. Diese Krystalle haben eine Form, ähnlich der der Margarinsäure; aber diese Substanz können sie nicht sein, weil sie nicht blos in Alkohol und Aether, sondern auch in Wasser und Ammoniak löslich sind. Was diese Substanz ist, kann ich bis jetzt nicht sagen, da ich sie noch nicht genug untersucht habe. Weil die Lösung sauer war und ich einige sternförmige Krystalle gesehen hatte, meinte ich anfangs, dass diese Substanz eine Säure sein möchte, wie sie Marcet mit Harnfarbstoff vermischt gefunden, bis ich wahrnahm, dass diese Krystalle in Wasser löslich, und die von Marcet blos in Alkohol und Aether löslich seien; demnach können sie auch nicht diese organische Säure sein. Die Aetherlösung war wahrscheinlich sauer, weil die Salzsäure, welche ich gebraucht hatte, um den Farbstoff von dem Blei zu befreien, noch nicht ganz weggewaschen war.

Als ich die rothe Aetherlösung Hrn. Prof. Scherer zeigte, bemerkte er die grosse Aehnlichkeit, welche sie mit einer Lösung von Bluthämatin darbot, die er nach einer neuen Methode dargestellt hatte. Und da ich nicht sehr viel Harnfarbstoff besass, so war er so gütig mir eine grössere Menge Harnfarbstoff, den er selbst präparirt hatte, zu geben, damit meine Untersuchungen nicht durch Mangel an Material verhindert würden. Diese Substanz, welche zugleich Farbstoff von dem neutralen und basischen essigsauren Bleioxydniederschlage enthielt, wurde zerrieben, dann in Bibra's Apparat mit Aether behandelt, auf dieselbe Weise, wie wenn eine Substanz von Fett befreit werden soll.

Die auf diese Weise behandelte Substanz theilt dem Aether eine Menge eines sehr schönen rothen Farbstoffes mit, welcher durch Verdampfen des Aethers zurückbleibt. Giebt der Harnfarbstoff dem Aether keine Farbe mehr, so wird er auf dieselbe Weise mit Alkohol behandelt. Der Alkohol nimmt auch eine ziemliche Menge Farbstoff auf und hat eine dunkelrothe Farbe, aber nicht so glänzend roth wie der Aether, sondern mit einem schwachen Stich ins Braune. Nachdem ein Theil verdampft und verbrannt war und die anorganische Asche in Salzsäure gelöst und mit Rhodankalium und Cyaneisenkalium geprüft worden, wurde das Vorhandensein von Eisenoxyd ganz deutlich. Die in dem Bibra'schen Apparat zurückbleibende Substanz war sehr leicht pulverisirbar und hatte eine schmutzigbraune Farbe. Da sie in Wasser kaum löslich ist und Aether und Alkohol nichts mehr aufnehmen, so wurde sie in einem Mörser mit salzsäurehaltigem Alkohol zerrieben und dann filtrirt. Die Flüssigkeit, welche durchlief, hatte eine sehr dunkle, fast schwarze Farbe und hinterliess beim Verdampfen ein schwarzes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in warmem sich löste. Der unlösliche Farbstoff, der auf dem Filter zurückblieb, verbrannte ziemlich leicht beim Einäschern und hinterliess eine kieselerdehaltige Asche, hie und da mit einem rothen Punkte. Diese Asche sowohl wie die vorhergehende zeigte, *wenn sie* in Salzsäure gelöst und mit der gewöhnlichen

Probe untersucht wurde, ganz deutlich Eisen. Nun hatte ich vier Harnfarbstoffe dargestellt, die alle darin sich glichen, dass sie Eisen enthielten, aber verschieden waren in ihrer Reinheit und in ihrem Verhältniss zu den verschiedenen Reagentien.

Jetzt mussten diese Farbstoffe von ihrer Verbindung mit den anderen Substanzen getrennt werden, die hartnäckig anhängen und deren Löslichkeit oder Unlöslichkeit getheilt hatten.

Ist die Aetherlösung in einem Uhrglase fast bis zum trockenen Zustande verdunstet, so bleibt eine schöne glänzende Farbe an den Seiten des Glases zurück, und in der Mitte, die noch nicht ganz trocken ist, kann man eine leicht gefärbte unreine, fettähnliche Substanz sehen, die unter dem Mikroskope als fettähnliche Kügelchen erscheint. Auf den Seiten unter dem schönen Farbstoffe entdeckt das Mikroskop Krystalle, ähnlich den andern, von denen ich oben gesprochen habe. Durch Zusatz von Wasser wird der öligscheinende Stoff ganz trübe und schlägt sich in schmutzigen, gelblichweissen Flocken nieder, welche wieder Fett oder Harz sein mochten, da beide auf ähnliche Weise aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung durch Wasser als Niederschlag sich bilden. Hat man jedoch diese trübe Substanz durch Verdunstung der Flüssigkeit getrocknet, so wird sie hart und zerbrechlich, mit muscheligem Bruch, ganz ähnlich dem harten Harz, in welchem Zustande sie weniger als früher in Alkohol und Aether löslich ist, an der Luft erwärmt schmilzt, sich entzündet und mit russender Flamme verbrennt. Nach diesen Charakteren kann diese Substanz nichts anderes sein als ein animalisches Harz.

Ehedem hat man einige animalische und viele Pflanzenfarbstoffe (Biliverdin: Berzelius, Draconin: Gregory) als Harze betrachtet; doch geht das nicht an, da das Harz und diese Farbstoffe ganz verschieden sind. Schon Verdeil*) hat gezeigt, dass Biliverdin kein Harz ist, obgleich dasselbe oft mit solchem verbunden ist. Ich

*) Robin und Verdeil, Chem. Anatom. T. III. p. 375.

habe nun in folgender Weise das Harz von dem Harnfarbstoffe und auch von dem Draconin getrennt, und was sehr interessant war, ich habe den reinen Harnfarbstoff künstlich noch einmal mit Harz verbunden, so genau, dass diese Zusammensetzung von der natürlichen nicht unterschieden werden konnte.

Um den Farbstoff von dem Harz zu befreien, wird die Aetherlösung verdampft, bis der Farbstoff sich niederschlägt und halb hart ist. Die schwache ätherische Flüssigkeit, welche noch nicht ganz verflüchtigt ist, und grösstentheils noch Harz mit etwas Farbstoff enthält, wird abgegossen, die zurückbleibende Substanz mit Wasser gewaschen, wodurch das übrige Harz hart wird. Nun wird Chloroform zugesetzt und sobald es den grössten Theil des Farbstoffes aufgelöst hat, abgegossen; dann bleibt das harte Harz zurück, welches nicht Zeit gefunden hat, sich zu lösen. Das Chloroform wird nun abgedampft, der noch flüssige Theil abgegossen, noch mehr Chloroform zugesetzt und wieder abgegossen, sobald es den Farbstoff aufgelöst hat. Diese Behandlung wird ein oder zwei Mal wiederholt, bis die Lösung ganz frei von Harz ist. Die Flüssigkeit hat jetzt eine herrliche rothe Farbe, und lässt verdunstet ein je nach der Dicke der Lage heller oder dunkler gefärbtes Pigment zurück, das langsam hart wird und anfangs den Eindruck des Fingers aufnimmt. Ist die Oberfläche härter geworden, so wird sie so glänzend klar, wie eine polirte Substanz. Wird ein Theil in einem Uhrglase verdampft, so erscheint es bei durchfallendem Lichte schön hochroth und die andere Seite des Glases ist so klar, dass sie zum Spiegel dienen könnnte. Die alkoholische Lösung (Farbstoff No. 2) wurde auf dieselbe Weise gereinigt. Es ist fast dieselbe wie die vorhergehende, blos ist die Farbe nicht so schön. Bei der Behandlung mit Reagentien zeigen sich diese Farbstoffkörper nicht allein einander sehr ähnlich, sondern auch dem Bluthämatin in seinem reinen Zustand: so sind dieselben unlöslich in Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, selbst in der stärksten, auch in Weinsäure und Oxalsäure, löslich dagegen in Ammoniak, *Natron*hydrat und Kali, unlöslich in Chlornatriumlösung,

hlorbaryum und unlöslich in Wasser, aber löslich in Al-
)hol, Aether und Chloroform.

So haben wir die Eigenschaften des Harnfarbstoffes
ınz dieselben, wie die des Bluthämatins gefunden und
sst auch die äussere Erscheinung keine Unterscheidung
ı; demzufolge und auch wegen des Gehaltes desselben
ı Eisen glaubte ich schon früher ihn als modificirtes
uthämatin betrachten zu dürfen. Nach der Elementar-
ıalyse von Scherer und nach meinen neuesten Unter-
chungen glaube ich nun in der That, dass kein Zweifel
ehr über diesen Punkt existiren kann.

Urohämatin ist demnach ohne Zweifel ein „*principe médiat*“ der dritten Classe — d. h. eine organische Sub-
ınz in derselben Classe wie Eiweissstoff, Faserstoff, Casein
s. w., unterscheidet sich aber von diesen Substanzen in-
fern, als es in demselben Zustande von dem Harne ge-
ennt werden kann, in welchem es in dieser Flüssigkeit
ıstirt und hierbei nicht, wie Robin und Verdeil (*Traité Chim. anat. T. III. p.* 875) vermuthet haben, seine Farbe
ıd Eigenschaften verändert, so dass dasselbe mithin auch
cht dem Faserstoff ähnlich ist, welcher, wenn er von
ım animalischen Körper getrennt wird, sich in eine coa-
ılirte Substanz umändert und nicht wieder in derselben
üssigkeit gelöst werden kann, von welcher er im flüssi-
ın Zustande getrennt worden ist. Wenn diese Verfasser
ı dem Schluss kommen, dass Urohämatin eben so wenig
ır Farbstoff des Harns sei, als der geronnene Faserstoff
ır normale Faserstoff des Blutes, blos wegen der Farbe
ıd weil es nicht mehr in der Flüssigkeit, von der es ge-
ennt wurde, gelöst werden kann, so erlaube ich mir zu
ntgegnen, dass mir dies ein unrichtiger Schluss scheint.
rstens: weil Urohämatin, in obiger Weise dargestellt, gar
ichts von der Helle der Farbe verloren hat, im Gegen-
heil noch mehr an Schönheit gewonnen zu haben scheint;
vas aber nicht davon kommt, dass dieser Körper wirklich
chöner ist, sondern daher, dass wir ihn in einer mehr
:oncentrirten Form sehen und sowohl von den organischen
vie anorganischen Substanzen befreit, welche in der ver-
ünnten Lösung seine Farbe verdeckt hatten. Zweitens:

Obgleich Urohämatin unlöslich ist in kaltem Wasser und es selbst sehr zweifelhaft ist, ob dasselbe in warmem Wasser sich löst (in dem es mehr als Mischung, denn als Lösung erscheint) so braucht dieser Stoff doch, wenn er mit seiner einzigen natürlichen Flüssigkeit, dem Harne, im frischen Zustande in Verbindung gebracht wird, nur ein wenig erhitzt zu werden, um noch einmal die lösliche Form anzunehmen, und der Flüssigkeit (wenn sie nur bleich gefärbt ist) eine schöne gelbe Farbe, ganz ähnlich dem hochgefärbten, gesunden Harne zu geben. Die Höhe der Farbe selbst wechselt nach der Quantität des Farbstoffs, die zugesetzt wird. Dieses zeigt sogleich, dass die Vergleichung des Harnfarbstoffs mit Faserstoff aus solchen Gründen trüglich ist. Weil wir demnach wissen, dass der aus dem Harn ausgezogene Farbstoff keine Veränderung erfahren hat, weder in Farbe, noch in seinen Eigenschaften, so können wir nach unserm gegenwärtigen Standpunkte glauben, dass derselbe nichts anderes ist, als was der lebende, thierische Organismus sich selbst präparirt hat, nur dass dieser Stoff von den andern Substanzen, mit welchen er verbunden gewesen, getrennt ist. — Eine von diesen Substanzen ist, wie ich schon gesagt habe, Harz, welches getrennt farblos ist, während hingegen Harnfarbstoff, statt seine Farbe zu verlieren, eine schönere annimmt. Auf diese Weise sehen wir, dass das Harz eben so wenig der Farbstoff des Harnfarbstoffes ist als Eisen der Farbstoff von Bluthämatin; wirklich ist es bekannt, dass das Eisen, wenigstens zum grössten Theile aus dem Hämatin extrahirt werden kann, ohne dass das letztere im geringsten seine Farbe verliert. Ferner fand ich, dass wenn eine gewisse Menge reines Urohämatin durch Wärme in flüchtigem Oele, z. B. Terpentinöl gelöst, und das letztere durch Abdampfen concentrirt wird, eine Substanz entsteht, welche in Farbe, Consistenz und Reaction, was die Behandlung mit Alkohol, Aether, Chloroform und Wasser betrifft, dem unreinen Harnfarbstoff ähnlich ist. Es ist sehr schwer zu sagen, was dieses animalische Harz, welches mit Urohämatin verbunden ist, sei. Doch hat es eine grosse Aehnlichkeit mit dem, welches ich von Draconin getrennt habe,

Es ist wohl möglich, dass es zwischen dem animalischen und pflanzlichen nur einen geringen Unterschied giebt.

Reines Draconin hat eine auffallende Aehnlichkeit mit Urohämatin, nicht allein in der äussern Erscheinung (das eine kann von dem andern mit blossen Augen nicht unterschieden werden), sondern auch in seinem Verhalten zu Reagentien. Dasselbe ist z. B. löslich in Chloroform, Aether und Salzsäure — auf gleiche Weise unlöslich in Lösungen von Chlornatrium, Chlorbarium, kohlensaurem Ammoniak und Natron u. s. w. Nur ein geringer Unterschied ist in seiner Behandlung mit kaltem Terpentinöl und Ammoniak, da es in dem ersten löslich, im letzten unlöslich ist. Gegen Kalihydrat dagegen ist beider Verhalten dasselbe. Es ist nicht möglich, diese Substanzen zu untersuchen, ohne von ihrer Gleichartigkeit überrascht zu werden, die noch mehr bewiesen wird durch das Factum, dass Draconin auch Eisen enthält. Ich habe letzteres nicht nur in der unreinen Substanz, wie sie im Handel vorkommt, sondern auch in der gereinigten gefunden. Die Aschen von beiden in Salzsäure gelöst, geben mit Cyaneisenkalium ein Berliner Blau und mit Rhodankalium eine rothe Lösung. Schon Verdeil (*Compt. rend. de l'Acad. de Paris. T. XXXIII, p.* 689) hat im Chlorophyll Eisen entdeckt und auf diese Weise die Aehnlichkeit desselben mit Biliverdin, welche Berzelius früher bemerkte, noch mehr festgestellt. Wenn wir einen Augenblick unsere Aufmerksamkeit auf die Gleichartigkeit von Draconin und Urohämatin wenden, wird man von der Aehnlichkeit zwischen animalischen und pflanzlichen Stoffen überrascht werden. Auf der einen Seite haben wir Chlorophyll und Draconin, auf der andern Biliverdin und Urohämatin und wenn die Beobachtungen über den anormalen blauen Harnfarbstoff von Hassall und andern Autoren sich bestätigen, so scheint noch ein kleiner Schritt von thierischen zu pflanzlichen Farbstoffen zu sein und zwar gerade so gross als der, welcher animalisches Albumin vom pflanzlichen trennt, Fibrin vom Glutin, Caseïn vom Legumin u. s. w. Je grösser der Fortschritt ist, den die Chemie macht, desto mehr sehen wir den thierischen Organismus dem pflanzlichen

sich nähern und desto weniger sind wir erstaunt, wenn das, was Material des einen war, dazu dient, dem andern Entwicklung und Existenz zu verleihen.

Es wurde schon gesagt, dass *vier* Farbstoffe von dem Harn getrennt werden können. Die letzten zwei unterscheiden sich von den ersten zwei dadurch, dass sie unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform sind, und diese sind wieder verschieden von einander insofern, als der eine in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst werden kann, und der andere nicht, Da wir aber bis jetzt diese letzten zwei noch nicht ganz rein erhalten haben, so wird es besser sein, noch nichts über ihren Charakter zu bemerken, bis es genauer und mit mehr Nutzen für die Wissenschaft geschehen kann.

Die ersten zwei haben bei ihrer Behandlung mit Reagentien eine solche Aehnlichkeit mit einander, dass sie ungeachtet des kleinen Unterschiedes in Farbe und Consistenz für den gegenwärtigen Augenblick als ein und dasselbe angenommen werden dürfen. Auf diese Weise bleiben uns drei Farbstoffe, auf deren Entstehung hinzudeuten nicht ohne Interesse sein möchte.

Wir dürfen es für ausgemacht halten, dass das Bluthämatin die Quelle ist, von der Urohämatin und Biliverdin kommen. Ersteres bildet sich durch Excretion abgenutzten Farbstoffes, letzteres als Secretion eines Pigments, welches noch eine Rolle in dem thierischen Körper zu spielen hat. Sonach können wir gleich daran gehen zu erklären, wie diese drei verschiedenen Sorten Farbstoff im Harnsecret existiren.

Die neuesten Untersuchungen haben bestätigt, dass ein Theil der Galle, welche in den Darmkanal gebracht wird, mit den verdauten Materien absorbirt wird, mit welchen sie sich vermischt hatte, um die Absorption zu unterstützen. Dieser Theil des Gallenfarbstoffes, der in die allgemeine Circulation zurückgeht, kann als abgenutzt betrachtet werden und in einem solchen Zustande erscheint seine Entleerung aus dem System als nothwendig für das Wohlbefinden des Thieres. So kommt es, dass *die Nieren*, welche wir als den Canal betrachten, durch

welchen die abgenutzten Farbstoffe excernirt werden, diesen Farbstoff von der allgemeinen Circulation abführen und denselben mit dem Harn, in welchem er einen der Farbstoffe bildet, ausscheiden*). Der andere von diesen zwei Farbstoffen kommt wahrscheinlich aus den verschiedenen Organen des Körpers überhaupt, wie z. B. aus dem Muskelsystem, welches vielen Farbstoff enthält. Der letzte, vermuthe ich, kommt direct vom Bluthämatin selbst, welches, nachdem es seine Aufgabe erfüllt hat, als abgenutzt aus dem System entfernt werden muss. Ich glaube nicht, dass diese Transformation des Bluthämatin und sein Austritt aus den Zellen durch die Thätigkeit der Nieren stattfindet. Im Gegentheil denke ich, dass in jedem Theile des Systems, wie das Hämatin nach und nach sich abnützt, so auch dasselbe nach und nach von den Zellen sich ablöst und in das Serum tritt (in welchem es mit den beiden andern den Farbstoff des Serums bildet) und dann zu den Nieren gebracht wird, um auf dieselbe Weise, wie z. B. der Harnstoff, ausgeschieden zu werden.

Die Rolle, welche den Farbstoffen zukommt, ist sehr schwer anzugeben; doch habe ich keinen Zweifel, dass sie bei allen Farbstoffen fast ganz dieselbe ist. Der Unterschied in der Färbung ist von secundärer Bedeutung, da ich glaube, dass sie ursprünglich nicht nur von derselben Substanz kommen, sondern auch sehr wahrscheinlich nur Modificationen einer und derselben Substanz sind. Diese Substanz möchten wir als farblos und ihre gefärbten Verbindungen als verschiedene Oxydationsstufen derselben betrachten. Und so können wir es uns erklären, wie der Harnfarbstoff in den verschiedenen Krankheiten bald eine blaue, bald eine andere Farbe annimmt.

*) Der Theil des Gallenfarbstoffes, welcher nicht absorbirt wird, geht mit den Excrementen ab. Ich habe ihn beim Pferde roth, ähnlich wie Urohämatin, und nicht grün, wie in der Galle gesehen.

L.

Ueber den Ammoniakgehalt des norma Harns.

Von

Dr. **C. Neubauer,**
Assistent am chemischen Laboratorio zu Wiesbaden.

II. Abtheilung.

Nachdem ich, durch die in meiner vorigen Abhandl (dies. Journ. Bd. LXIV, 177) mitgetheilten Versuche, Beweis geliefert hatte, dass Ammoniaksalze sich allerdi in bestimmbarer Menge im normalen Harn finden, dass die von Schlösing angegebene Methode eine ger quantitative Bestimmung derselben zulässt, richtete mein Augenmerk auf die Quantität Ammoniak, die in halb 24 Stunden von einem gesunden Menschen entl wird. —

Herr H. D., 20 Jahr alt, von gesunder Constitu und Herr Dr. G., 36 Jahr alt, ebenfalls vollkommen ges unterzogen sich der lästigen Arbeit, ihren Harn Sorgfalt zu sammeln und mir ihn von je 24 Stunden Analyse abzuliefern.

Die Bestimmungen wurden in derselben Art vo nommen, wie ich sie in meiner vorigen Abhandlung schrieben habe, nur nahm ich nicht 10 C. C. sonder C. C. zu jeder Analyse.

Die zur Analyse benutzte Schwefelsäure enthiel 10 C. C. 0,5304 Grm. SO_3, und diese erforderten zur tigung 26,6 C. C. Natronlauge.

0,5304 Grm. SO_3 entsprachen 0,22542 Grm. Ammo (NH_3).

1 C. C. Natronlauge entsprach also $\frac{0,22542}{26,6} = 0,0$ *Grm.* NH_3.

Multipliciren wir die gefundene Ammoniakmenge mit $\frac{53,46}{17} = 3,1447$, so resultirt die derselben entsprechende enge Salmiak.

Die erhaltenen Resultate sind nun folgende:

I. Versuche von Herrn Dr. G.

Tag des Versuchs.	Quantität Harn von 24 Stunden.	NH_3	NH_4Cl
Decbr. 14.	1050	0,9985	3,1399
„ 19.	1260	1,2096	3,8038
Januar. 2.	1300	0,7990	2,5126
„ 7.	Drei Stunden Bewegung im Freien.		
	1220	0,9930	3,1227
„ 9.	1220	0,8686	2,7314
	Ohne Bewegung im Freien.		
„ 11.	1325	0,8093	2,5449
	Drei Stunden Bewegung.		
„ 14.	1340	1,0210	3,2107
„ 15.	1150	0,8188	2,5748
„ 17.	1340	1,0076	3,1686
„ 18.	1300	0,6578	2,0685
	2000 C. C. Wasser getrunken.		
„ 21.	3005	0,3125	1,4272
„ 25.	3600	0,5256	2,5285

In diesen 12 Versuchen wurden im Ganzen 19110 C. C. arn und mit diesem 10,0213 Grm. NH_3 entleert. Diese mmoniakmenge entspricht aber 31,5139 Grm. Salmiak.

Das Maximum von einem Tage war 3,8038 Grm. Salmiak. Das Minimum 1,4272 Grm.

Als Durchschnitt dieser 12 Versuche ergiebt sich für 1 Stunden auf eine Harnmenge von 1592 C. C. 0,8351 rm. Ammoniak, entsprechend 2,6361 Grm. Salmiak.

Mit je 1000 C. C. Harn wurden daher von einem erachsenen gesunden Manne von 36 Jahren durchschnittch 0,5245 NH_3, entsprechend 1,6560 Grm. Salmiak, entert. —

Bei vermehrtem Wassergenuss stellten sich bei Herrn r. G. folgende Resultate heraus:

2000 C. C. Wasser getrunken.	Menge von 24 Stunden.	NH_3
Januar. 28.	3430	0,4287
Februar. 4.	3076	0,5536
„ 5.	3300	0,9876
„ 8.	3225	0,8772
„ 11.	3400	0,9180
„ 14.	3100	1,1160
4000 C. C. Wasser getrunken.		
Februar. 15.	5350	1,9260
„ 18.	5770	1,5579

II. Versuche mit Herrn H. D., 20 Jahr alt, von gesunder Constitution.

Datum.	Quantität Harn v. 24 Stunden.	Farbe.	Reaction.	NH_3	NH_4Cl
Januar.	C. C.				
17.	1800	hellgelb	sauer	0,6024	1,9044
18.	1500	gelb	„	0,6990	2,1951
19.	1340	„	„	0,6244	1,9635
20.	2160	hellgelb	„	0,5490	1,7264
21.	2000	„	„	0,5084	1,5987
22.	850	Sediment	„	0,6177	1,9425
23.	1080	„	„	0,5582	1,7553
24.	1620	hellgelb	„	0,7322	2,3025
25.	1500	„	„	0,7308	2,2981
26.	1520	„	„	0,6440	2,0252
27.	1780	„	„	0,5279	1,6600
28.	1550	„	„	0,5704	1,7937
	Gesammtmenge von 12 Tagen.				
	18700			7,3644	23,1654

Das Maximum von einem Tage war also bei H. D 2,3025 Grm. Salmiak, und das Minimum 1,5987 Grm. Al Durchschnitt dieser 12 Beobachtungen ergiebt sich au eine Harnmenge von 1558 C. C. 0,6137 Grm. Ammonia oder 1,9305 Grm. Salmiak für 24 Stunden.

Mit je 1000 C. C. Harn wurden daher von H. D. durch schnittlich 0,3939 Grm. Ammoniak, entsprechend 1,239 Grm. Salmiak, entleert.

Vergleichen wir diese Resultate mit den ersteren, s ergiebt sich bei Herrn Dr. G. durchschnittlich eine etwa grössere Ausscheidung.

	Herr Dr. G.		Herr H D.		Differenz.	
	NH_3	NH_4Cl	NH_3	NH_4Cl	NH_3	NH_4Cl
In 24 Stunden	0,8351	2,6361	0,6137	1,9305	0,2214	0,7056
In 1000 C. C. Harn	0,5245	1,6560	0,3939	1,2390	0,1306	0,4170

Nehmen wir den Durchschnitt von sämmtlichen 24 Bestimmungen, so werden von einem Manne von 20 bis 36 Jahren in 24 Stunden 0,7243 Grm. Ammoniak, entsprechend 2,2783 Grm. Salmiak, entleert. Die Menge differirt zwischen 0,3125 Grm. und 1,2096 Grm. Ammoniak, entsprechend 1,4272 Grm. und 3,8038 Grm. Salmiak.

Jetzt schien es mir von Interesse, festzustellen, in welcher Menge eingenommener Salmiak wieder mit dem Harn entleert wird.

Herr H. D. unterzog sich auch diesen Versuchen. Von einer Lösung, die in 10 C. C. genau 2 Grm. Salmiak enthielt, wurden Abends 10 C. C. mit einem Glase Wasser eingenommen. Der Harn genau von 24 Stunden gesammelt und zur Analyse abgeliefert.

Als normale Quantität Salmiak von 24 Stunden wurde die durch obige Versuche gefundene Menge 1,9305 Grm. angenommen.

Es wurden 5 Versuche gemacht, deren Resultate folgende sind:

Datum.	Quantität von 24 Stunden.	Farbe.	Reaction.	NH_3	NH_4Cl	Menge des übergeg. NH_4Cl
2. Febr. 2 Grm. NH_4Cl	1940	gelb	sauer	1,1465	3,6054	1,6744
3. Febr. 2 Grm NH_4Cl	1500	„	„	1,2715	3,9984	2,0679
4. Febr. 2 Grm. NH_4Cl	2200	„	„	1,1998	3,7730	1,8425
5. Febr. 2 Grm. NH_4Cl	1820	„	„	1,3231	4,1607	2,2302
6. Febr. 2 Grm. NH_4Cl	1900	„	„	1,2949	4,0720	2,1415
	Zwei Tage darauf war die Ausscheidung wieder normal.					
8. Februar.	1280	gelb	sauer	0,6981	2,1953	0,2648
	In obigen 5 Versuchen wurde gefunden:					
5 Tage	9360	gelb	sauer	6,2358	19,6095	9,9570

Aus diesen Versuchen ergiebt sich also mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass Ammonsalze zum grössten Theil

unverändert mit dem Harn wieder entleert werden. Von den eingenommenen 10 Grm. Salmiak wurden 9,957 Grm. wieder entleert, wenn wir für einen Tag den Durchschnitt von 12 Versuchen (1,9305 Grm.) annehmen.

Ob nun ein Theil der eingenommenen Ammonsalze im Körper wirklich zu Salpetersäure, wie Bence Jones angiebt, oxydirt wird, müssen wir vorläufig dahin gestellt sein lassen. Jedenfalls sind die Einwürfe, die Lehmann gegen diese Annahme macht, nicht ganz begründet, denn schweflige Säure ist nicht im Stande, Jodwasserstoff zu zersetzen und kann also auch nicht die Bildung von Jodamylum veranlassen.

Wiesbaden, im Februar 1855.

LI.
Ueber den Butylalkohol*).

Von

Wurtz.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3e Sér. XLII, p. 129.)

Der Butylalkohol kann in ziemlich beträchtlicher Menge aus gewissen Sorten des käuflichen Amylalkohols gewonnen werden. Bekanntlich lässt man seit einigen Jahren die Melassen der Runkelrüben, welche nicht krystallisiren wollen, gähren, und gewinnt so beträchtliche Mengen Alkohol. Rectificirt man diesen Alkohol, so erhält man zuletzt Oele, welche in den Handel gebracht werden und jetzt eine Hauptquelle des Amylalkohols bilden. Jeder, der rohen Amylalkohol rectificirt hat, weiss, dass derselbe ein Gemenge ist, und dass sein Siedepunkt von 80 bis 132° und darüber variirt. Bei der Rectification geht zuerst

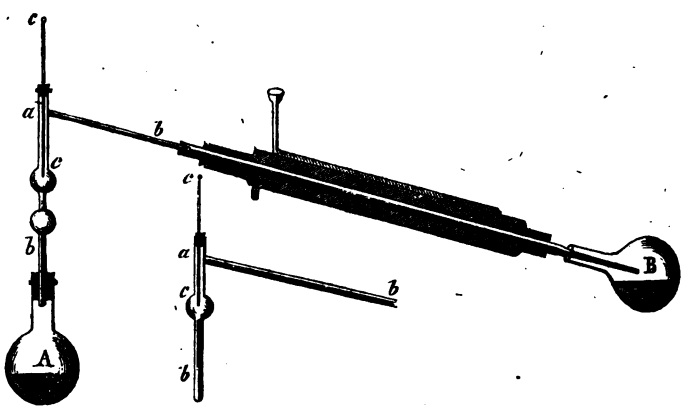
*) Vorläufige Notizen über denselben wurden LVII, p. 305 und *LXIII, p. 68* gegeben.

gewöhnlicher Alkohol, dann Wasser über, welche beide eine beträchtliche Menge Amylalkohol mit überführen. Ist der Siedepunkt bis über 100° gestiegen, so erhöht er sich dann bei manchen Sorten gleichmässig fort bis 130° oder 132°. Bei andern Sorten bleibt er zwischen 108 und 114° stationär. Dieser Umstand rührt von einem Gemenge von Butylalkohol und Amylalkohol her. Um ersteren zu isoliren, verfährt man auf folgende Weise:

Man fängt den zwischen 80 und 105°, ferner den zwischen 105 und 115° und den zwischen 115 und 125° destillirenden Theil für sich auf.

Der erste Theil wird mit Wasser gewaschen, welcher eine grosse Menge Alkohol abscheidet. Die auf dem Wasser schwimmende ölige Schicht wird nochmals rectificirt, wobei die unter 104° destillirenden Portionen beseitigt werden. Den Rückstand, welcher sich, wenn dieser Punkt erreicht ist, in der Retorte befindet, fügt man zu dem zwischen 105 und 115° destillirten Theil. Andererseits wird auch der zwischen 115 und 125° übergegangene Antheil wiederholt destillirt, dabei fängt man nur die zuerst destillirenden Produkte auf, und fügt alle zwischen 115 und 125° destillirenden Portionen zu den schon früher erhaltenen Mengen. Auf diese Weise erhält man eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Butylalkohol besteht, aber noch gewöhnlichen Alkohol, Wasser und Amylalkohol enthält. Um sie zu reinigen, kocht man sie zuerst 48 Stunden mit concentrirter kaustischer Kalilauge. Diese Operation kann in einer grossen Retorte vorgenommen werden, die im Sandbade erhitzt wird und deren in die Höhe gerichteter Hals mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist. Letzterer ist so geneigt, dass die sich condensirenden Dämpfe in die Retorte zurückfliessen. Hat das Sieden lange genug gedauert, so neigt man den Hals der Retorte und destillirt den unreinen Butylalkohol ab. Er geht mit etwas Wasser über, das man abscheidet. Der Alkohol wird mit der Hälfte seines Gewichts kaustischen Kalk zusammengebracht und so entwässert. Nach 24 Stunden destillirt man aufs Neue und fängt die zwischen 108 und 110° über-

gehenden Portionen für sich auf. Erhält sich der Siedepunkt des so gewonnenen Produkts vom Anfang bis zu Ende der Destillation zwischen diesen Grenzen, so kann man es als reinen Butylalkohol betrachten. Die Dauer dieser Operationen wird sehr verkürzt, wenn man dem Destillationsapparat eine besondere Einrichtung giebt. Statt der Retorte wendet man einen Ballon an. In den Kork desselben ist eine Röhre eingelassen, an welcher eine oder zwei Kugeln ausgeblasen sind; an der Seite dieser Röhre, über den Kugeln ist eine zweite Röhre angeblasen, welche mit der ersten einen spitzen Winkel bildet, und in einem Liebig'schen Kühlapparat mündet. Der obere Theil (*a*) der ersten Röhre, welcher weiter ist als der untere, schliesst ein Thermometer (*cc*) ein, welches die Temperatur des Dampfes, in dem Augenblicke, in dem er übergeht, angiebt. Der Vortheil, den diese Einrichtung gewährt, ist leicht einzusehen. Soll die zwischen gewissen Temperaturgrenzen übergegangene Flüssigkeit noch einmal fractionirt destillirt werden, so kann der Ballon *B*, welcher als Vorlage diente, sogleich als Destillirkolben benutzt werden.



Nicht alle Sorten des Oels von Runkelrüben geben gleiche Mengen Butylalkohol; in manchen fand ich sogar *nur eine* sehr geringe Quantität. Das Produkt, welches

die meiste Ausbeute gab, erhielt ich aus einer Fabrik von Valenciennes.

Die Bildung des Butylalkohols kann, wie die des Amylalkohols, einem besonderen Umstande bei der Gährung, der Einwirkung eines besonderen Ferments, oder wie Dumas und Balard glauben, der Gegenwart eines Ueberschusses von Ferment zugeschrieben werden. Es ist wahrscheinlich, dass die Glucose unter Umständen, welche die Bildung der Alkohole von hohem Atomgewicht veranlassen, eine Spaltung erfährt, welche man durch eine Gleichung ausdrücken kann, wenn man annimmt, dass sich ausser dem Alkohol und der Kohlensäure noch Wasser bildet. Diese Gleichung ist folgende:

$$\underbrace{C_{24}H_{24}O_{24}}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{2(C_8H_{10}O_2)}_{\text{Butylalkohol.}} + 8CO_2 + 4HO$$

Zufolge einer ähnlichen Reaction könnten zwei Moleküle Glucose, indem sie sich spalten, drei Alkohole geben, nämlich den gewöhnlichen, den Butyl- und den Amylalkohol, wie dies folgende Gleichung zeigt*):

$$2C_{24}H_{24}O_{24} = 2(C_{10}H_{12}O_2) + C_8H_{10}O_2 + C_4H_6O_2 + 16CO_2 + 8HO.$$

Wenn sich diese drei Alkohole bei der Gährung der Runkelrübenmelasse bilden, so scheint es, dass sich der Propylalkohol unter denselben Umständen bilden muss.

Ich habe hierauf Acht gehabt, allein es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die Gegenwart des letzteren in dem Runkelrübenfuselöl nachzuweisen, und ich kann behaupten, dass die Sorten, welche ich geprüft habe, keine bestimmbare Menge desselben enthielten. Obgleich diese Resultate negativer Art sind, so halte ich es doch nicht für überflüssig, den Gang, den ich bei der Prüfung auf Propylal-

*) Dumas erklärt die Bildung der Alkohole von höherem Atomgewicht bei der Gährung der Glucose auf folgende Weise: Man kann annehmen, dass die Glucose die Elemente von Kohlenwasserstoff, Wasser und Kohlensäure enthält. Der Kohlenwasserstoff und das Wasser bilden Alkohol, und je nach der Condensation des Kohlenwasserstoffs entsteht, indem sich dieser mit dem Wasser verbindet, ein Alkohol, welcher mehr oder minder hoch in der Reihe steht.

kohol eingeschlagen habe, anzugeben. 20 Liter Runkelrübenfuselöl wurden destillirt. Den unter 100° übergehenden Theil fing ich für sich auf und trennte die beiden Schichten der Flüssigkeit, die sich in der Vorlage angesammelt hatten. Die obere ölige Schicht (*A*) wurde mit reinem Wasser geschüttelt; die Waschwässer fügte ich zu der untern wässrigen Schicht (*B*).

Der in Wasser unlösliche Theil (*A*) wurde aufs Neue destillirt. Die Hälfte der Flüssigkeit ging zwischen 90 und 95° über. Von 95° an stieg das Thermometer schnell bis 105° und von 105—115° wurde eine beträchtliche Menge Flüssigkeit aufgefangen. Da der Propylalkohol zwischen 90 und 105° übergehen muss, wurde der zwischen diesen Grenzen destillirende Theil abermals einer fractionirten Destillation unterworfen und ich erhielt Folgendes:

I. Der grösste Theil der Flüssigkeit destillirte zwischen 85 und 90°.
II. Eine kleine Menge destillirte zw. 90 und 95°.
III. „ „ „ „ „ 95 und 100°.
IV. „ beträchtl. „ „ „ 103 und 115°.

Der zwischen 95 und 100° destillirende Theil wurde bei Seite gestellt.

Andererseits wurde die wässrige Schicht (*B*), zu welcher die Waschwässer von (*A*) gefügt worden waren, mit Kochsalz behandelt. Dieses Salz verursachte, indem es sich löste, die Abscheidung einer reichlichen öligen Schicht. Dieselbe wurde einer Reihe von fractionirten Destillationen unterworfen, bei welchen ich noch eine gewisse Menge der zwischen 95 und 100° übergehenden Flüssigkeit auffing. Alle Portionen, die zwischen 95 und 100° destillirt waren, wurden vereinigt und nochmals destillirt. Die Flüssigkeit fing bei 89° an zu sieden und ungefähr ein Fünftel ging zwischen 95 und 100° über, ohne dass ich hätte bemerken können, dass das Thermometer zwischen diesen Grenzen stationär blieb.

Da die Menge der so erhaltenen Flüssigkeit sehr gering war, konnte ich sie unmöglich nochmals fractionirt destilliren, und ich musste ein anderes Mittel zur Auffindung des Propylalkohols ergreifen. Ich hatte bemerkt,

dass sich die Jodwasserstoffäther besser trennen lassen, als die Alkohole selbst; ich verwandelte daher die ganze zwischen 95 und 100° siedende Flüssigkeit in den Jodwasserstoffäther, nachdem ich sie entwässert hatte. Ich erhielt auf diese Weise nur ein Gemisch von Jodäthyl und Jodbutyl, welches zwischen 73 und 121° siedete, und nur einige Tropfen gingen zwischen 95 und 100° über, bei welcher Temperatur das Jodpropyl hätte destilliren müssen.

Von den Sorten des Kartoffelfuselöls und des Runkelrübenfuselöls, welche ich rectificirte, gaben einige gegen das Ende der Destillation eine kleine Menge einer Flüssigkeit, die bei 160° und darüber siedete. Diese Flüssigkeit, in welcher ich einen Alkohol von höherem Atomgewicht zu finden hoffte, gab jedoch nach langem Sieden mit Kali vollkommen reinen Amylalkohol*).

Um die physikalischen Eigenschaften des Butylalkohols zu untersuchen, wünschte ich ein völlig reines Produkt zu haben. Deshalb suchte ich den Butylalkohol in Verbindungen überzuführen, welche entschiedene physikalische Eigenschaften besitzen, also leicht zu reinigen sind, und den Alkohol leicht wieder gewinnen lassen; als solche erkannte ich das Jodbutyl und den butylschwefelsauren Baryt.

Das Jodbutyl siedet bei 121° und lässt sich sehr vollkommen und sehr leicht von dem bei 73° siedenden Jodäthyl und dem bei 146° siedenden Jodamyl trennen. Ich habe im Laufe dieser Untersuchungen wenigstens 500 Grm. Jodbutyl dargestellt. Um Jodbutyl in Butylalkohol umzuwandeln, wurde eine beträchtliche Menge des ersteren mittelst essigsauren Silbers zersetzt (siehe pag. 301) und das so erhaltene essigsaure Butyloxyd lange Zeit mit concentrirter kaustischer Kalilauge gekocht. Um zu verhindern, dass durch die Wasserdämpfe ein Theil des Produkts fortgerissen würde, habe ich auf den Ballon, in welchem die Zersetzung des essigsauren Salzes vorgenommen wurde,

*) Bekanntlich hat seitdem Chancel den Propylalkohol im Oel des Tresterbranntweins gefunden. Dies. Journ. LX, 205.

ein Schlangenrohr aufgesetzt. Der gebildete Alkohol wurde decantirt und über Aetzbaryt rectificirt.

Der Siedepunkt des so erhaltenen Produkts lag bei 109°, seine Zusammensetzung entsprach genau der Formel

$$C_8H_{10}O_2.$$

Im reinen Zustande ist der Butylalkohol eine farblose Flüssigkeit, die beweglicher ist als Amylalkohol. Sein Geruch ist dem des letztern Alkohols sehr ähnlich, allein weniger stark, und gewissermassen weiniger.

Der Butylalkohol besitzt kein Rotationsvermögen. Ich liess den polarisirten Strahl durch eine 45 Centimeter dicke Schicht durchgehen und konnte dabei keine Ablenkung der Polarisationsebene beobachten. Sein spec. Gewicht ist 0,8032 bei 18,5°. Seine Dampfdichte wurde 2,589 gefunden, die berechnete ist 2,565, wenn 1 Aeq. 4 Vol. Dampf giebt.

Der Butylalkohol ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme; er löst sich in $10^1/_2$ Gewichtstheilen Wasser. Fügt man zu der Lösung Chlorcalcium, Kochsalz oder überhaupt ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, so scheidet sich der Alkohol wieder ab und schwimmt als ölige Schicht auf der Oberfläche des Wassers. Er löst Chlorcalcium auf und bildet mit demselben eine krystallisirbare Verbindung.

Kalium entwickelt mit ihm Wasserstoff und bildet Kalium-Butylalkohol $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\}O_2$. Die Reaction ist anfangs sehr heftig, verlangsamt sich aber sehr, wenn die neue Verbindung gegen das Ende der Operation aus dem überschüssigen Alkohol zu krystallisiren anfängt.

Lässt man Butylalkohol tropfenweise auf Natronkalk fallen, der bis 250° erhitzt ist, so entweicht Wasserstoff und es bildet sich buttersaures Natron. Man kann die Buttersäure leicht in dem Rückstande nachweisen, indem man ihn mit Wasser auszieht, die Lösung mit Schwefelsäure schwach übersättigt und destillirt.

Schwefelsäure reagirt sehr lebhaft auf Butylalkohol das Gemisch erhitzt sich stark und färbt sich. Unterlässt man es, die Schwefelsäure in kleinen Portionen zuzusetzen und abzukühlen, so ist die durch die Reaction hervorge-

rachte Hitze gross genug, um die Entwicklung von schwefger Säure und die Bildung von Kohlenwasserstoffen zu eranlassen, indem nämlich dem Butylalkohol das Wasser ollständig entzogen wird. Diese Kohlenwasserstoffe bilden ach einiger Zeit eine farblose Schicht auf der gefärbten lüssigkeit. Man hebt sie mittelbst der Pipette ab. Sie ind wahrscheinlich mit Faraday's Gas (Buten) C_8H_8 somer. Mischt man Butylalkohol schnell mit überschüsiger Schwefelsäure, so entsteht eine bedeutende Hitze und s entweichen einige Gasblasen. Diese Gasentwicklung ann durch eine gelinde Wärme in Gang gebracht werden. Das über Wasser aufgefangene, von schwefliger Säure und Kohlensäure befreite Gas besitzt alle Eigenschaften des Butens. 1 Vol. dieses Gases gab beim Verbrennen mit überschüssigem Sauerstoff etwas über 4 Vol. Kohlensäure nd absorbirte dabei über das 6fache Volumen Sauerstoff. Jedenfalls enthält es Dämpfe eines höheren Kohlenwasserstoffs.

Mengt man Butylalkohol allmählich mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure, und kühlt dabei ab, so erhält man Butylschwefelsäure, die ich weiter unten beschreiben werde.

Einwirkung des Chlorzinks auf Butylalkohol. Butylalkohol ist bei gewöhnlicher Temperatur frisch geschmolzenes Chlorzink auf und bildet eine syrupartige Flüssigkeit. Mit überschüssigem Chlorzink erhitzt, zersetzt er sich unter Bildung verschiedener Gase und Flüssigkeiten.

Die entweichenden Gase sind ein Gemisch von Buten (Faraday's Gas) und Butylhydrür. Die flüssigen Produkte bestehen aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen.

Die zuerst und die zuletzt entweichenden Gase wurden für sich aufgefangen und analysirt.

Bei allen Analysen wurden aus 1 Vol. verbrannten Gases genau 4 Vol. Kohlensäure erhalten, woraus sich ergiebt, dass die entwickelten Gase doppelt so viel Kohlenstoff als das ölbildende Gas C_4H_4 in gleichem Volumen enthalten, und sonach auf 4 Vol. 8 Molec. Kohlenstoffdampf.

Das zu Anfang des Versuchs entweichende Gas war fast reines Buten (Faraday's Quadricarbur). Allein im Laufe der Reaction und besonders gegen das Ende hin

mischte sich ein anderes Gas dem Buten bei. Während das Buten bei vollständigem Verbrennen das 6fache Volumen Sauerstoff verzehrt, wobei eine Contraction zu genau drei Volumen stattfindet, nimmt das zuletzt entweichende Gas beim Verbrennen das $6^1/_2$fache Volumen Sauerstoff auf und es findet dabei eine Verdichtung zu $3^1/_2$ Volumen statt. Diese Resultate beweisen, dass dies Gas mehr Wasserstoff als das Buten C_8H_8 enthält, und zwar führen sie zu der Formel des Butylhydrürs C_8H_{10}.

In der That findet sich Butylhydrür in dem durch Zinkchlorür aus Butylalkohol entwickelten Gase. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur ein Stück mit rauchender Schwefelsäure imprägnirten Cok in das Gas zu bringen. Nur die Hälfte des Gases wird absorbirt, während die gasförmigen Kohlenwasserstoffe C_nH_n ganz absorbirt werden. Der Rückstand besteht aus einem sehr dichten kohlenstoffhaltigen Gase, welches mit russender Flamme brennt und löslich in Alkohol ist. Es ist Butylhydrür.

Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen sich das Gas bildet, habe ich das Chlorzink unter folgenden Umständen auf den Butylalkohol reagiren lassen.

Beide Körper wurden in einen Ballon gebracht, welcher einen sehr langen Hals hatte. Dieser war mehrmals ausgebaucht und mit einer zur Aufnahme von Eis bestimmten Umhüllung umgeben. An den Ballon schloss sich eine zwei Mal unter rechtem Winkel gebogene Glasröhre an, welche auf den Boden einer verkorkten Röhre führte, und selbst mit einer Kältemischung umgeben war. Ein Entwicklungsrohr gestattete die bei niederer Temperatur nicht condensirbaren Gase aufzufangen.

Der Ballon wurde mittelst einer Weingeistlampe gelinde erwärmt. Der Butylalkohol löste das Chlorzink allmählich auf und bildete eine syrupartige Flüssigkeit. Bald stiegen kleine Gasblasen in der Flüssigkeit auf, und das dadurch hervorgebrachte Aufbrausen vermehrte sich bis gegen das Ende der Operation. Zu gleicher Zeit schied sich über der gefärbten, schweren Chlorzinklösung eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit ab. Das waren flüssige Kohlen*wasserstoffe*, welche in dem abgekühlten Halse des Kolbens

condensirt auf das Chlorzink zurückflossen. Einige Blasen eines entzündlichen Gases (Faraday's Gas) waren durch das Entwicklungsrohr entwichen. Nach Beendigung des Versuchs fand sich in der Röhre, welche die Stelle des Recipienten vertrat, eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche sehr schnell verdunstete, sobald die Röhre aus der Kältemischung genommen worden war. Das Gas, welches die Flüssigkeit beim Verdunsten gab, wurde über Quecksilber aufgefangen. Ein in die Flüssigkeit getauchtes Thermometer erhob sich allmählich bis 8° über Null. Die Temperatur des Laboratoriums betrug 23°.

Das so erhaltene Gas war ein Gemenge von Buten und Butylhydrür. Ein Stück mit rauchender Schwefelsäure imprägnirter Cok absorbirt ungefähr die Hälfte. Der Rückstand wurde nach dem Waschen mit alkalischem Wasser analysirt*), wobei Zahlen erhalten wurden, die zu der Formel $C_8H_{10}=4$ Vol. führten.

Es ist somit nachgewiesen, dass das bei Einwirkung von Chlorzink auf Butylalkohol entwickelte Gas wirklich ein Gemenge von Buten und Butylhydrür ist. Es fragt sich nun, wie sich diese letztere Verbindung bildet? Ich glaube, dass der Ueberschuss an Wasserstoff aus den minder flüchtigen Kohlenwasserstoffen herrührt, welche in flüssigem Zustande über dem Chlorzink zurückbleiben. Diese Kohlenwasserstoffe sind ein Gemisch von Verbindungen, die mit Buten isomer sind, und von Kohlenwasserstoffen, die weniger Wasserstoff enthalten. Wenn man sie destillirt, so kommen sie wenig über 100° ins Sieden; fährt man fort zu erhitzen, so steigt das Thermometer allmählich, ohne stationär zu bleiben, bis 300° und selbst

*) Bei allen diesen Operationen bediente ich mich der Apparate Doyère's und besonders seiner Gaspipette. Bei der Verpuffung dieser sehr kohlenstoffreichen Substanz hat man sehr starke Eudiometer anzuwenden. Mir sind zwei Bunsen'sche Eudiometer gesprungen. Ich habe daher unsere alten mit Eisen armirten Eudiometer wieder angewendet, doch ist es auch bei Anwendung der letzteren rathsam, nicht über 1,5 bis 1,8 C. C. Gas zu verpuffen. Als ich 2 C. C. Butylhydrür detonirte, zersprang mir ein Eudiometer von mehr als 1 Centim. Dicke.

darüber. Bei der Analyse der zwischen 240 und 280° übergegangenen Portionen erhielt ich folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.		
	I.	II.	C_8H_8	$C_{24}H_{22}$	$C_{40}H_{38}$
Kohlenstoff	86,49	86,11	85,72	86,75	86,33
Wasserstoff	13,95	13,91	14,28	13,25	13,67
	100,44	100,00	100,00	100,00	100,00

Hiernach kann die Bildung des Butylhydrürs durch die eine oder die andere der folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:

$$4C_8H_8 = C_8H_{10} + C_{24}H_{22}$$
$$6C_8H_8 = C_8H_{10} + C_{40}H_{38}$$

vorausgesetzt, dass diese Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-2} mit den polymeren Verbindungen des Buten C_8H_8 gemengt sein können, welches letztere sich sehr einfach aus den Elementen des Butylalkohols nach folgender Gleichung bildet:

$$C_8H_{10}O_2 = C_8H_8 + H_2O_2.$$

Butyl (*Butylium*). Ich habe das Radikal des Butylalkohols erhalten, indem ich Kalium auf Jodbutyl reagiren liess. Dies geschah in einer zugeschmolzenen starken grünen Glasröhre, welche mehrere Tage im Wasserbade behandelt wurde. Die Reaction geht unter diesen Umständen ziemlich langsam vor sich. Das Kalium bläht sich stark auf und verwandelt sich endlich in Jodkalium, welches mit einer farblosen Flüssigkeit imprägnirt ist. Um sicher zu sein, dass alles Jodbutyl zersetzt ist, muss man einen Ueberschuss von Kalium anwenden, welches sich am Ende des Versuchs in der Masse des Jodürs in Form kleiner, glänzender Kügelchen, die dem Silber ähnlich sind, vertheilt findet. Wird die Röhre nach dem Erkalten geöffnet, so entweicht Faraday's Gas, und bei gelindem Erwärmen verbreitet der Inhalt der Röhre Dämpfe, die durch eine Kältemischung condensirt werden. Das Thermometer steigt schnell bis 100°. Die bei ungefähr 105°, wo das Thermometer stationär bleibt, destillirende Flüssigkeit, wird für sich aufgefangen, sie ist Butyl $\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$ wie die Analyse ergab.

Das Butyl ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, ist leichter als Wasser und hat einen schwachen Geruch. Ich werde in Kurzem eine ausführliche Beschreibung seiner Eigenschaften geben.

Die Flüssigkeit, welche in der Kältemischung condensirt wurde, verdunstet schnell bei gewöhnlicher Temperatur. Das zuletzt entweichende Gas wurde aufgefangen und analysirt, es war Butylhydrür C_8H_{10}.

Die Reaction des Kalium auf Jodbutyl lässt sich sonach durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$2C_8H_9J + 2K = 2KJ + \underbrace{\begin{Bmatrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{Bmatrix}}_{\text{Butyl.}}$$

$$2C_8H_9J + 2K = 2KJ + \underbrace{C_8H_8}_{\text{Buten.}} + \underbrace{C_8H_{10}}_{\text{Butylhydrür.}}$$

Butylchlorür, C_8H_9Cl, habe ich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Butylalkohol erhalten. Die Reaction ist äusserst energisch und ist von einer bedeutenden Wärme-Entwicklung begleitet. Da das Produkt ziemlich flüchtig ist, muss der langhalsige Ballon, der das Phosphorchlorid enthält, indem man den Butylalkohol tropfenweise einträgt, gut abgekühlt werden.

Statt des Phosphorchlorids wendet man mit Vortheil das Oxychlorür an, welches eine weniger lebhafte Reaction veranlasst. In jedem Falle überlässt man das Gemenge 24 Stunden sich selbst, und destillirt es dann, wobei man die unter 100° übergehende Flüssigkeit auffängt. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Man sammelt den bei 70° destillirenden Theil.

Der Chlorwasserstoffbutyläther ist leichter als Wasser und besitzt gleichzeitig Aether- und Chlorgeruch. Durch Kalium wird er unter Wärme- und Gasentwicklung zersetzt.

Auch erhält man das Jodbutyl durch directe Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Butylalkohol. Sättigt man letzteren mit Chlorwasserstoffgas und erhitzt die Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade,

so bildet sich eine beträchtliche Menge Butylchlorür. Man kann es leicht isoliren, indem man das Produkt, nachdem man es mit Wasser gewaschen hat, destillirt und den zwischen 70 und 75° destillirenden Theil auffängt.

Butylbromür (C_8H_9Br) wird erhalten, wenn man zu Butylalkohol einige Tropfen Brom bringt und in die abgekühlte Flüssigkeit ein kleines Stück Phosphor legt.

Beim Schütteln oder nach kurzem Stehen verbinden sich Brom und Phosphor. Diese Verbindung reagirt auf den Alkohol und die Flüssigkeit entfärbt sich. Man behandelt sie aufs Neue mit Brom und dann mit Phosphor und fährt so fort, bis die Flüssigkeit reichliche Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwickelt, und wenigstens eine dem angewendeten Butylalkohol gleiche Menge Brom verbraucht worden ist. Mit dem Ballon, welcher die Flüssigkeit enthält, verbindet man jetzt eine Röhre zu fractionirter Destillation und erhitzt gelinde. Die entweichenden Dämpfe leitet man in einen Ballon, welcher Wasser enthält. Die unter 100° destillirende Flüssigkeit wird aufgefangen. Die Bromwasserstoffsäure löst sich in dem Wasser, während das unreine Brombutyl eine Schicht unter demselben bildet. Man wäscht es mit Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und destillirt es, indem man die bei 89° übergehende Flüssigkeit auffängt; sie ist reines Brombutyl.

Kalium wirkt in der Kälte nur sehr langsam auf Brombutyl, beim Erhitzen aber ist die Reaction sehr lebhaft. Als ich, um Butyl darzustellen, Brombutyl mit Kalium in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzte, trat eine heftige Explosion ein.

Von Ammoniak wird das Brombutyl in der Kälte langsam angegriffen. Als ich nach mehrwöchentlichem Contact die ammoniakalische Flüssigkeit destillirte, erhielt ich einen Salzrückstand, der sich in Wasser und Alkohol löste und beim Verdunsten mit Platinchlorid einen rubinrothen krystallinischen Niederschlag gab, welcher 35,5 p. C. Platin enthielt. Das Ansehen und die Farbe des analysirten Salzes sprachen jedoch nicht dafür, dass es ein reines Doppelsalz von Chlorplatin und Chlorbutyliak sei. Das reine müsste 35,3 p. C. Platin enthalten.

Das *Butyljodür* (C_8H_9J), kann auf dieselbe Weise als das Bromür erhalten werden, doch braucht das Jod nicht in geringen Portionen zugesetzt zu werden, da die Reaction weniger lebhaft als bei Brom ist. Auf 1 Theil völlig trocknen Butylalkohol verwendet man ungefähr $1^1/_2$ Theil Jod, welches man auf einmal in den in kaltem Wasser stehenden Ballon einträgt. Man bringt darauf nach und nach kleine Stücken Phosphor hinzu. Die ersten bringen eine heftige Reaction hervor, die Flüssigkeit erhitzt sich und es entweichen Jodwasserstoffdämpfe. Die Menge des nach und nach zugesetzten Phosphors kann $^1/_{10}$ vom Gewichte des angewendeten Jods betragen. Damit die Reaction vollständig vor sich geht, erwärmt man zuletzt etwas. Die sehr dunkle Farbe der Flüssigkeit geht allmählich in Braungelb über, zugleich entweicht Jodwasserstoffsäure, die man in etwas kaltem Wasser auffängt; unter letzterem sammelt sich auch eine kleine Menge mit übergerissenes Jodbutyl an. Ist die Farbe des Jods verschwunden, und die Flüssigkeit in vollem Sieden, so lässt man erkalten und wäscht die im Ballon befindliche Flüssigkeit zuerst mit der Lösung von Jodwasserstoffsäure, die man erhalten hat; dieselbe nimmt etwas unzersetzten Alkohol auf*); dann wäscht man mit reinem Wasser. Die decantirte Flüssigkeit wird über Chlorcalcium entwässert. Diese ist noch nicht reines Jodbutyl, sie kann noch einen kleinen Ueberschuss von Butylalkohol enthalten, welcher durch Destillation nicht entfernt werden kann. Um letzteren wegzuschaffen, behandelt man das Produkt am besten mit Jodphosphor**). Löst sich dieser in der erwärmten Flüssigkeit,

*) Behandelt man ein Gemisch von Jodamyl und Amylalkohol mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so bilden sich nach Pasteur 3 Schichten: Die unterste ist reines Jodamyl, die mittlere eine Lösung von Amylalkohol in Chlorwasserstoffsäure und die obere Amylalkohol.

**) Man kann sich leicht ziemlich beträchtliche Mengen von Jodphosphor verschaffen, indem man ein Stück Phosphor in einen kleinen Kolben bringt und das 8 bis 10fache Gewicht Jod hinzufügt. Es entsteht eine lebhafte Reaction, bei der aber nie das Glas springt. Der gebildete Jodphosphor schmilzt. Man erhitzt einige Augenblicke und sieht, indem man schüttelt, dass die Reaction beendigt

und scheidet er sich beim Erkalten in Form rother Prismen wieder aus, so ist sicher aller Alkohol in Jodür verwandelt. Man destillirt darauf bis zur Trockne, wäscht das Destillat mit Wasser, entwässert es durch Chlorcalcium und rectificirt es, indem man den zwischen 118 und 122° übergehenden Theil auffängt. Frisch bereitet ist das Jodbutyl eine klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, färbt sich aber im Licht braun. Seine Dichte ist 1,604 bei 19°. Es siedet bei 121°. Die Anwesenheit von Wasser erniedrigt den Siedepunkt. Destillirt man Jodbutyl mit Wasser, so steigt das von den Dämpfen umgebene Thermometer nur auf 88 bis 89° und merkwürdiger Weise destillirt anfangs Jodbutyl mit einer geringen Menge Wasser. Erst wenn jenes destillirt ist, steigt das Thermometer auf 100°. Diese merkwürdige Erscheinung rührt jedenfalls daher, dass sich die Tensionen des Dampfes beider Flüssigkeiten an der Berührungsfläche addiren und dass bei 88 oder 89° die Summe dieser Tensionen dem Atmosphärendruck gleich ist.

Das Jodbutyl entzündet sich sehr schwer und nur bei unmittelbarem Contact mit einem brennenden Körper. Beim Verbrennen entweichen Joddämpfe. Durch wässrige Kalilösung wird es selbst bei langem Sieden schwer angegriffen. Durch eine alkoholische Kalilösung wird es unter Bildung von Jodkalium und Butylalkohol zersetzt. Letzterer ist von dem gewöhnlichen Alkohol, in welchem er sich löst, schwer zu trennen.

Einwirkung des Jodbutyls auf Silbersalze.

Eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber wird von Butyljodwasserstoffäther sogleich gefällt. Letzterer wirkt auf trocknes salpetersaures Silber und überhaupt auf

ist: Die dünne Schicht von Jodphosphor, welche an den Wänden herabläuft, ist im durchfallenden Lichte schön dunkelroth. Man giesst die Flüssigkeit in einen Mörser und trennt sie von dem überschüssigen, vollkommen festen, rothen Phosphor. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse und kann leicht in ein schön zinnoberrothes Pulver verwandelt werden. Dieses wendet man an.

ilbersalze sehr heftig ein. Diese Reactionen gehen schon
i der Kälte, sehr leicht bei 100° vor sich. Es bildet sich
odsilber und ein neuer Aether. Fast alle zusammenge-
etzten Aether des Butylalkohol bilden sich unter diesen
Jmständen. Uebrigens habe ich mich überzeugt, dass alle
lodwasserstoffätherarten trockne Silbersalze zersetzen, und
lass sich diese Methode zur Darstellung vieler Aether-
arten anwenden lässt.

Butyläther habe ich bis jetzt noch nicht in reinem Zu-
stande erhalten können, allein ich habe nachgewiesen, dass
er sich unter folgenden Umständen bildet:

1) bei Einwirkung von Jodbutyl auf Kaliumbutyl-
alkohol;
2) bei Einwirkung von Jodbutyl auf Silberoxyd.

Einwirkung des Jodbutyls auf Kaliumbutylalkohol. Löst
man Kalium in Butylalkohol und behandelt die Flüssig-
keit, welche Kaliumbutylalkohol $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\}O_2$ enthält, mit einer
angemessenen Menge Jodbutyl, so bildet sich Jodkalium
und Butyläther:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Kaliumbutyl-alkohol.}} + C_8H_9J = JK + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Butyläther.}}$$

Es ist sehr schwierig, den Butyläther von dem über-
schüssigen Butylalkohol zu trennen, welcher nothwendig
n Ueberschuss angewendet werden muss, die Siedepunkte
eider Flüssigkeiten liegen sehr nahe beisammen. Sam-
elt man den zwischen 100 und 104° übergehenden Theil,
) erhält man eine sehr angenehm riechende Flüssigkeit,
och enthielt dieselbe bei meinen Versuchen noch Butyl-
lkohol; bei der Verbrennung erhielt ich nie über 71 p. C.
ohlenstoff, während die Rechnung 73,8 p. C. verlangt.

Ich versuchte die Menge des Butylalkohols zu ver-
indern und wendete eine möglichst concentrirte Lösung
on Kaliumbutylalkohol an. Zu dem Zwecke wurde der
lkohol so lange mit Kalium behandelt, als sich dasselbe
och in der Flüssigkeit löste. Zuletzt musste etwas erwärmt
erden, da sonst die Masse erstarrt. Auf diese Weise

erhält man eine Lösung von Kaliumbutylalkohol in einem möglichst geringen Ueberschuss von Butylalkohol. Behandelt man diese Lösung noch heiss mit einer angemessenen Menge Jodbutyl, so tritt sogleich eine sehr lebhafte Reaction ein, bei welcher jedoch nicht Butyläther, sondern Butylalkohol und Buten gebildet werden. Die Reaction erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_8H_9J}_{\text{Jodbutyl.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Kalium-butylalkohol.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Butylalkohol.}} + \underbrace{C_8H_8}_{\text{Buten.}} + KJ.$$

Einwirkung des Silberoxyds auf Jodbutyl. Jodbutyl wird durch trocknes Silberoxyd vollständig zersetzt. Die Reaction erfolgt bei 100° und es bilden sich Jodsilber und Butyläther. Letzterer ist jedoch nicht das einzige flüchtige Produkt, welches bei dieser Reaction entsteht. Oeffnet man die Röhre, in welcher man den Versuch vornahm, und erwärmt gelinde, so destillirt vor dem Butyläther eine geringe Menge Buten, und mit ihm zugleich etwas Wasser. Bei 110° destillirt Butylalkohol, welcher sich wieder gebildet hat. Das Thermometer steigt dann allmählich bis 190° und gegen das Ende der Reaction scheint eine geringe Menge kohlensaurer Butyläther überzugehen. Eine Quantität Silberoxyd (welches im Ueberschuss angewendet wurde) scheint auf Kosten des Kohlenstoffs und Wasserstoffs von einem Theil des Butyls reducirt worden zu sein; daher die Bildung der Kohlensäure und des Wassers. Die Entstehung des kohlensauren Butyläthers ist sonach leicht zu begreifen. Was den Butylalkohol betrifft, so kann dieser nach folgender Gleichung regenerirt werden:

$$C_8H_9J + AgO + HO = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2 + AgJ$$

$$2C_8H_9J + 2AgO = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2 + C_8H_8 + 2AgJ$$

Auf diese Reactionen werde ich später zurückkommen.

Aethylbutyläther (*éther éthylbutylique* = *butylate d'éthyle*) wird erhalten, indem man in der Kälte Jodäthyl auf *Kaliumbutylalkohol* reagiren lässt. Die Reaction ist von einem

ıg zum andern vollendet. Die erhaltene Masse wird stillirt. Anfangs geht überschüssig angewendetes Jodhyl über, dann der gebildete Aethylbutyläther. Der über ,0 destillirende Theil wird für sich aufgefangen, er enthält n überschüssigen Butylalkohol. Die wenigst flüchtigen ›rtionen werden mit Kalium behandelt, um wieder Kaımbutylalkohol zu bilden, und dann zu den flüchtigsten ›rtionen gefügt. So wird eine neue Quantität des zusamengesetzten Aethers erhalten und darauf die gesammte üssigkeit destillirt. Man sammelt nur den zwischen 78 ıd 80° destillirenden Theil. Dieser ist reiner Aethylbuläther. Seine Entstehung erklärt sich durch folgende ieichung:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\} O_2 + C_4H_5J = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2 + JK.$$

Dieser Aether bildet eine farblose, bewegliche, sehr ıgenehm riechende Flüssigkeit. Sein specifisches Gewicht ; 0,7507.

Kohlensaurer Butyläther (*Carbonate de butyle*). In eine ›rsuchsröhre von starkem Glase bringt man 12 Grm. hlensaures Silberoxyd und 12 Grm. Jodbutyl, schmilzt e Röhre zu und behandelt sie zwei Tage lang im Wasrbade. Nach vollständigem Erkalten wird sie geöffnet, entweichen Kohlensäure und ein entzündbares Gas, ›lches mit russender Flamme brennt (Buten). Das gebdete flüssige Produkt wird im Oelbade destillirt. Der ›er 180° destillirende Theil wird für sich aufgefangen und ›chmals rectificirt. Das Produkt ist kohlensaurer Butylher, welcher durch doppelte Zersetzung des kohlensauren lberoxyds und Jodbutyls gebildet wurde. Er ist farblos, ar, leichter als Wasser und hat einen sehr angenehmen, ı kohlensauren Aether erinnernden Geruch. Er siedet ›i 190°. Wässriges Ammoniak zersetzt ihn in Butylal›hol und Butylurethan. Seine Zusammensetzung ent›richt der Formel:

$$C_{18}H_{18}O_6 = \left.\begin{matrix}CO\\C_8H_9\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_2O_2\end{matrix}\right\} O_2$$

Salpetersaurer Butyläther. Ich erhielt denselben auf folgende Weise: Einige Grammen geschmolzenes salpetersaures Silber wurden gepulvert und mit etwas geschmolzenem Harnstoff gemischt. Das Gemenge wurde in einer kleinen Retorte mit Jodbutyl behandelt. Die angewendete Menge dieses Aethers reichte nicht hin, um alles salpetersaure Silber zu zersetzen, es blieb also von letzterem ein geringer Ueberschuss. Im Augenblick des Zusammentreffens begann eine sehr lebhafte Reaction und die entwickelte Wärme reichte hin, um einen Theil des durch doppelte Zersetzung gebildeten salpetersauren Butyläthers zu verflüchtigen. Um ihn vollständig zu destilliren, wurde die kleine Retorte in einem Oelbade auf 140—150° erhitzt. Der Aether destillirte als eine farblose Flüssigkeit und in der Retorte blieb Jodsilber zurück. Ersterer wurde mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium entwässert. Es ist zu rathen, die Darstellung dieses Aethers nur sehr im Kleinen vorzunehmen, da sonst die Reaction, besonders bei Anwendung von überschüssigem salpetersauren Silber zu heftig sein würde. Es würden rothe Dämpfe entweichen und die Flüssigkeit würde grün gefärbt sein.

Der so gewonnene salpetersaure Butyläther ist eine farblose Flüssigkeit, ist schwerer als Wasser, hat einen anfangs süssen, dann stechenden und aromatischen Geschmack; siedet bei 130°, ist entzündbar und brennt mit bleicher Flamme. Sein Dampf detonirt nicht. Alkoholische Kalilösung zerlegt ihn in Butylalkohol und Salpetersäure. Durch Schwefelwasserstoff wird er nicht zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_8H_9NO_6 = \left.\begin{matrix}NO_4\\C_8H_9\end{matrix}\right\}O_2.$$

Schwefelsaurer Butyläther bildet sich, wenn Jodbutyl bei gewöhnlicher Temperatur auf schwefelsaures Silberoxyd reagirt. Doch reicht die bei der Reaction frei werdende Wärme hin, den gebildeten Aether wieder zu zersetzen. Das Gemenge der Reagentien schwärzt sich an einigen Punkten und öffnet man den Ballon, in welchem die *Reaction* vor sich ging, so verbreitet sich ein starker

eruch nach schwefliger Säure. Man kann die Reaction urch Abkühlen mässigen, allein der schwefelsaure Butyl-her ist so unbeständig, dass er sich binnen eines Tages ersetzt; dabei bilden sich schweflige Säure, ein gefärbter d harziger Kohlenwasserstoff und eine eigenthümliche paarte Säure, die man durch Wasser aus dem Rückstand sziehen kann. Sättigt man die filtrirte saure Flüssigkeit it Baryt und entfernt den in geringer Menge gebildeten hwefelsauren Baryt, so erhält man die Lösung eines arytsalzes, welches im Vacuum zu einer gummiartigen asse austrocknet.

Essigsaurer Butyläther wird durch doppelte Zersetzung ittelst Jodbutyl und essigsaurem Silber erhalten. Man ingt das trockne Salz in einen Kolben und fügt fast die quivalente Menge Jodbutyl hinzu. Damit die Zersetzung s Jodürs vollständig erfolgt, wendet man einen geringen berschuss des Silbersalzes an. Der Kolben wird zugehmolzen und einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Es ldet sich Jodsilber und essigsaurer Butyläther; letzterer rd abdestillirt, mit Wasser, dem etwas kohlensaures tron zugesetzt ist, gewaschen, durch Chlorcalcium entissert und rectificirt. Er ist in reinem Zustande farblos, sitzt einen sehr angenehmen Geruch, siedet bei 114°. in spec. Gew. ist 0,8845 bei 16°. Seine Zusammensetzung tspricht der Formel:

$$C_{12}H_{12}O_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Bei längerem Kochen mit Kalilauge zersetzt er sich Essigsäure und Butylalkohol.

Der essigsaure Butyläther wurde auch durch Destilion äquivalenter Mengen von butylschwefelsaurem Kali d frisch geschmolzenem essigsauren Kali erhalten.

Ameisensaurer Butyläther wurde auf analoge Weise darstellt. Er bildet eine bei 100° siedende Flüssigkeit von genehmem Geruch.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_{10}H_{10}O_4.$$

Butylschwefelsäure bildet sich bei der directen Einwirng der Schwefelsäure auf Butylalkohol. Man kann sie

isoliren, indem man den butylschwefelsauren Baryt durch Schwefelsäure zersetzt. Ich habe sie im freien Zustande nicht untersucht, aber ihre Verbindungen mit Kali, Baryt und Kalk analysirt.

Butylschwefelsaurer Baryt wird erhalten, indem man in Butylalkohol ein gleiches Volumen concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen einträgt. Das Gemenge überlässt man 24 Stunden sich selbst und verdünnt dann mit dem 10fachen Volumen Wasser. Hat man bei dem Zusetzen der Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung vermieden, so ist die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit fast klar. Man sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und verdunstet im Wasserbade. Wenn sich auf der Oberfläche ein Häutchen zeigt, so lässt man erkalten, wobei butylschwefelsaurer Baryt in Form grosser, rhomboidaler Tafeln krystallisirt. Dieselben sind schön weiss und fühlen sich fettig an. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und verlieren bei 100° oder im Vacuum 2 Aeq. Wasser. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$S_2\begin{Bmatrix}C_8H_9\\Ba\end{Bmatrix}O_8 + 2\,aq. = \begin{Bmatrix}SO_2\\C_8H_9\end{Bmatrix}O_2 \quad \begin{Bmatrix}SO_2\\Ba\end{Bmatrix}O_2 + 2\,aq.$$

Butylschwefelsaures Kali wird wie das vorhergehende Salz dargestellt, nur sättigt man das nur mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte saure Gemenge mit trocknem kohlensauren Kali und zieht den beim Eindampfen im Wasserbade bleibenden Rückstand mit kochendem Alkohol aus. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich das butylschwefelsaure Kali in breiten perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche sich weich anfühlen. Auch erhält man das Salz, indem man das entsprechende Barytsalz durch kohlensaures Kali zersetzt.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Alkohol. Die concentrirte wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Destillirt man die wässrige Lösung mit kaustischem Kali, so bilden sich schwefelsaures Kali und Butylalkohol.

Die Formel des Salzes ist

$$S_2\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\}O_8.$$

Butylschwefelsaurer Kalk wird auf analoge Weise darge-
ellt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man
n in kleinen perlmutterglänzenden Krystallen, welche
nter dem Mikroskop als hexagonale Prismen erscheinen.
as Salz ist wasserfrei, leicht löslich in Wasser, efflorescirt
rm. Ihm entspricht die Formel:

$$S_2\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\Ca\end{matrix}\right\}O_8.$$

Butyliak. Wie alle Basen der Reihe $N\left\{\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\H_2\end{matrix}\right\}$, so kann
ch das Butyliak durch Einwirkung von Kali auf den
ansauren und cyanursauren Butyläther erhalten werden.
an erhält ein Gemisch dieser beiden Aetherarten, wenn
an 2 Theile butylschwefelsaures Kali mit 1 Theil gut
trocknetem und frisch bereiteten cyansaurem Kali destil-
t. Das teigartige Destillationsprodukt wird in Alkohol
löst und die alkoholische Lösung mit Stücken kaustı-
hem Kali, die sich darin lösen, zum Kochen erhitzt. Es
det sich kohlensaures Kali und Butyliak entweicht,
lches man in wenig kaltem, mit Chlorwasserstoffsäure
gesäuertem Wasser auffängt. Die Operation wird am
sten so lange fortgesetzt, bis der Rückstand völlig ge-
ımolzen ist und keine alkalischen Dämpfe mehr ent-
ichen. Die Lösung des chlorwasserstoffsauren Butyliaks
d zur Trockne verdampft, durch Schmelzen von dem
sser, welches es noch enthalten kann, befreit, nach dem
kalten gepulvert und schnell mit dem gleichen Gewicht
ıstischen Kalk gemischt. Das Gemenge wird in eine
hre von grünem Glas gebracht, welche durch dasselbe
gefähr zu $^4/_5$ angefüllt wird. Der leere Raum in der
hre wird dann mit kaustischem Baryt ausgefüllt. An
m vorderen Ende der Röhre ist ein Gasentwicklungs-
hr befestigt, welches unter rechtem Winkel gebogen ist
d in einem mit Eis umgebenen Kolben mündet. Man
gt sie auf einen Rost und erhitzt gelinde, indem man an
m hinteren Theile anfängt. Das frei gewordene Butyliak

destillirt, wird durch den Baryt vollständig entwässert und condensirt sich in der abgekühlten Vorlage. Die Formel desselben ist:

$$C_8H_{11}N = N\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}$$

Es siedet zwischen 69 und 70°*). Sein Geruch ist stark ammoniakalisch und etwas aromatisch; es ist entzündbar und brennt mit leuchtender und etwas bleicher Flamme. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es dicke Nebel. Wasser, Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen. Die wässrige Lösung besitzt den Geruch der reinen Basis und ist überaus kaustisch. Beim Concentriren wird sie etwas harzig. Die meisten Metalllösungen werden durch Butyliak wie durch Ammoniak gefällt. Die aus Zink-, Cadmium- und Kupfersalzen gefällten Niederschläge lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Gelatinöse Thonerde löst sich ebenfalls in überschüssigem Butyliak. Die aus ihren Lösungen durch Butyliak gefällten Oxyde des Nickels, Cadmiums (? vielleicht Kobalt), Chroms lösen sich im Ueberschuss nicht. Salpetersaures Silber wird anfangs fahlgelb niedergeschlagen, doch verschwindet der Niederschlag bei grösserem Zusatz.

Das Alkaloid löst gelatinöse Kieselsäure sehr merklich auf. Letztere bleibt beim Verdunsten der Lösung als eine pulvrige, amorphe Masse zurück.

Chlorwasserstoffsaures Butyliak krystallisirt in zerfliesslichen Blättchen; schmilzt über 100°. An der Luft erhitzt verbreitet es dicke weisse Nebel und verflüchtigt sich ohne einen Rückstand zu lassen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_8H_{11}N, HCl.$$

Butyliak-Platinchlorid. Versetzt man selbst concentrirte Lösungen des vorhergehenden Salzes mit Platinchlorid, so entsteht doch kein Niederschlag. Beim Verdunsten der

*) Anderson fand für das mit Butyliak isomere, vielleicht nicht *identische* Petinin den Siedepunkt bei 70,5°.

Lösung aber krystallisirt das Doppelsalz in schönen orangegelben Blättchen, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Bei der Analyse ergab sich die Formel:

$$C_8H_{11}N, HCl, PtCl_2.$$

Butyliak-Goldchlorid wird auf ganz analoge Weise als das vorhergehende Salz erhalten, bildet schöne, weingelbe, rectanguläre Tafeln, die über 100° zu einer orangegelben Flüssigkeit schmelzen. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel:

$$2C_8H_{11}N, ClH, AuCl_3.$$

Die in dieser Abhandlung angeführten Versuche lassen, wie mir scheint, keinen Zweifel über die Natur der Körper, welche man aus dem Runkelrübenfuselöl erhalten kann. Dasselbe besitzt alle Eigenschaften, welche man der Theorie nach im Voraus an dem Butylalkohol vermuthen musste.

LII.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Vesuvians.

Von

Rammelsberg.

(Aus den Ber. d. Berl. Akademie.)

Man hat bisher sehr häufig die Ansicht ausgesprochen, dass Granat und Vesuvian eine und dieselbe Zusammensetzung hätten, dass sie ein interessantes Beispiel von Dimorphie eines Doppelsalzes von Drittelsilikaten wären. Die zahlreichen Analysen vom Granat lassen nicht den geringsten Zweifel über die Zusammensetzung dieses Minerals; der Sauerstoff der Monoxyde, der Sesquioxyde und der Säure zeigt das einfache Verhältniss von 1 : 1 : 2, so wechselnd auch die Natur und die relative Menge jener Oxyde, eine Folge isomorpher Vertretung, sein mag. Fast nicht minder häufig hat man die schönen und zahlreichen

Abänderungen des Vesuvians untersucht, deren Mischung viel weniger wechselt, indem die Monoxyde fast immer Kalkerde, wenig Talkerde, die Sesquioxyde stets Thonerde sind, zu denen nur noch Eisen als Oxydul oder Oxyd hinzutritt. Denn Mangan und Alkali finden sich nur in äusserst geringer Menge.

Die sehr sorgfältigen Analysen von 4 Abänderungen des Vesuvians, welche Magnus vor mehr als 20 Jahren bereits in der Absicht anstellte, die Frage über die vorgebliche Dimorphie beider Mineralien zur Entscheidung zu bringen, führten zu dem Resultat, dass allerdings eine Abweichung von dem einfachen Sauerstoffverhältniss 1:1:2 des Granats vorhanden sei, jedoch nicht in dem Grade, um ein anderes gleich wahrscheinliches an die Stelle setzen zu können.

Geht man die Analysen des genannten Forschers specieller durch, so zeigt sich, dass ihnen zufolge der Sauerstoff *sämmtlicher* Basen sich zu dem der Säure wie 1:1 verhält, gerade wie beim Granat, dass mithin die beiden Glieder der Vesuvianformel gleichfalls Drittelsilikate sein müssen. Allein der Sauerstoff der Monoxyde (Kalk, Talkerde, Eisenoxydul) ist immer grösser als der der Thonerde. Einzig und allein der Vesuvian vom Vesuv macht eine Ausnahme, und zwar in doppelter Hinsicht; denn 1) verhält sich bei ihm der Sauerstoff der Basen und der Säure wie 23 : 20, und 2) ist der Sauerstoff der Monoxyde *gleich* dem der Thonerde. Dieser Widerspruch lässt glauben, dass ein Irrthum bei der Analyse der genannten Varietät stattgefunden habe; der Beweis für diese Behauptung wird weiterhin geliefert werden.

In neuerer Zeit hat sich Hermann mit der Untersuchung des Vesuvians beschäftigt und drei russische Varietäten analysirt. Das Resultat stimmt insofern mit dem von Magnus erhaltenen überein, als auch hiernach der Sauerstoff der Basen *gleich* dem der Säure, und ferner der Sauerstoff der Monoxyde immer *grösser* wie der der Sesquioxyde ist, allein es zeigt sich zwischen diesen letzteren das constante Verhältniss von 3 : 2.

Ist dies aber richtig, so kommt dem Vesuvian das Sauerstoffverhältniss von 3 : 2 : 5 zu, und der Unterschied vom Granat liegt ganz einfach darin, dass jener anderthalb Mal so viel vom Silikat der Monoxyde enthält als dieser. Dies hatte der Verfasser bereits vor einigen Jahren (im vierten Supplement zu seinem Handwörterbuch) ausgesprochen, und das Ergebniss der vorliegenden eigenen Untersuchung hat seinen Ausspruch vollkommen bestätigt.

Die Zusammensetzung einer eisenhaltigen Verbindung bleibt ungewiss, so lange man nicht weiss, ob sie Eisenoxydul, ob Eisenoxyd oder beide enthält. Die Schwierigkeit, dies bei Silikaten zu ermitteln, welche von Säuren nicht zersetzt werden, ist bekannt. So verhält es sich mit dem Vesuvian, wenn auch sein Eisengehalt nicht sehr gross ist. Magnus nahm an, dass er nur *Eisenoxydul* enthalte, Hermann fand durch besondere Versuche, dass er vorherrschend *Eisenoxyd* neben geringen Mengen Oxydul enthält, und die vom Verf. angestellten Versuche bestätigen dies.

Wenn man übrigens, wie der Verfasser es gethan hat, eine grössere Anzahl von Vesuvianabänderungen der chemischen Analyse unterwirft, so bemerkt man sehr bald, dass die eisenreicheren stets thonerdeärmer sind, woraus schon deutlich hervorgeht, dass sie wesentlich *Eisenoxyd* enthalten müssen.

Auch der Vesuvian enthält in den anscheinend reinsten Bruchstücken fremdartige Einschlüsse, welche die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigen. Glüht man z. B. sorgfältig ausgesuchte Fragmente der durchsichtigen grünen Varietät von Ala, so erscheint die porzellanähnliche weisse Masse grau gefleckt; insbesondere aber sind die dunklen Varietäten zuweilen der Sitz fremder Stoffe. In denen von Egg und von Sandford hat der Verfasser bis zu $2^1/_2$ p. C. *Titansäure* gefunden, von welcher er glaubt, dass sie einer Einmischung von Titaneisen zuzuschreiben ist.

Fremdartigkeiten scheinen auch die Ursache zu sein, weshalb die Vesuviane beim starken Glühen oder Schmelzen stets einen Gewichtsverlust erleiden, der $1^1/_2$—3 p. C. be-

trägt. Hermann glaubt, dass Kohlensäure, die ein wesentlicher Bestandtheil von manchen sei, hierbei entweiche. Ich habe die Versuche stets mit solchem Material angestellt, welches zuvor mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt und dann schwach geglüht worden war, und mich bemüht, die Natur der flüchtigen Stoffe zu ermitteln. Fluor liess sich nicht mit Sicherheit erkennen, wohl aber etwas Kohlensäure, Chlorwasserstoff- und Phosphorsäure, von denen die beiden ersteren ihrem Ursprung nach nicht zweifelhaft sein können. Zugleich habe ich nachgewiesen, dass durch die hohe Temperatur *Eisenoxydul* gebildet wird, und sich auch dadurch ein Theil der Gewichtsabnahme erklären lässt.

Die von mir untersuchten Vesuviane sind folgende:

1) vom Vesuv, und zwar a. gelbbrauner, b. dunkelbrauner; 2) von Monzoni, und zwar a. hellgelber und b. brauner; 3) von Dognazka; 4) von Haslau bei Eger in Böhmen; 5) von Egg bei Christiansand in Norwegen; 6) von Hougsund, Kirchspiel Eger in Norwegen; 7) von Sandford im Staate Maine in Nordamerika; 8) von Tunaberg in Schweden; 9) vom Wiluifluss in Sibirien; 10) von Ala in Piemont. Die Mittel der Resultate finden sich in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Es ergiebt sich daraus mit genügender Sicherheit und in Uebereinstimmung mit den Analysen von Hermann, dass in allen Vesuvianen der Sauerstoff der Monoxyde, der Sesquioxyde und der Säure = 3 : 2 : 5 ist, und dass sie also aus 3 At. Drittelsilikat der ersteren, verbunden mit 2 At. Drittelsilikat der letzteren bestehen, entsprechend der Formel:

$$3\dot{R}_3\ddot{S}i + 2\ddot{R}\ddot{S}i.$$

	Vesuv.		Monzoni.	
	a. gelb-braun.	b. dunkel-braun.	a. hellgelb.	b. braun.
Spec. Gew.	3,382	3,428	3,344	3,385
Titansäure	—	—	—	—
Kiesclsäure	37,75	37,83	38,25	37,56
Thonerde	17,23	10,98	15,49	11,61
Eisenoxyd	4,43	9,03	2,16	7,29
Kalkerde	37,35	35,69	36,70	36,45
Talkerde	3,79	4,37	4,31	5,33
Kali	—	—	0,47	—
	100,55	97,90	97,38	98,24

	Dognazka.	Haslau. (Egeran.)	Egg.	Eger. (Norwegen.)
Spec. Gew.	3,378	3,411	3,436	3,384
Titansäure	—	—	1,51	—
Kieselsäure	37,15	39,52	37,20	37,88
Thonerde	15,52	13,31	13,30	14,48
Eisenoxyd	4,85	8,04	8,42	7,45
Kalkerde	36,77	35,02	34,48	34,28
Talkerde	5,42	1,54	4,22	4,30
Kali	0,35	1,32	0,31	Fe 0,45
	100,06	98,75	99,44	98,89

	Sandford.	Tuna-berg.	Wilui.	Ala.
Spec. Gew.	3,434	3,383	3,415	3,407
Titansäure	2,40	—	—	—
Kieselsäure	37,64	37,33	38,40	37,15
Thonerde	15,64	12,69	10,51	13,44
Eisenoxyd	6,07	8,61	7,15	6,47
Kalkerde	35,86	35,00	35,96	37,41
Talkerde	2,06	3,32	7,70	2,87
Kali	—	—	—	0,93
	99,67	96,95	99,72	98,27

LIII.

Ueber die Umwandlung des Bleioxyds in Mennige bei gewöhnlicher Temperatur.

Von

A. Levol.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3e Sér. XLII, p. 196.)

Zwei mit Blei und Kupfer gesättigte Kapellen, in welchen sich das erstere Metall als Protoxyd, das letztere theils als Oxydul, theils als Oxyd befand, hatten mehrere Jahre lang in einem schlecht verschlossenen Gefässe an einem feuchten Orte gestanden; dabei war die ursprüngliche dunkelgrüne Farbe in eine deutlich hellrothe übergegangen und ich konnte leicht die Umwandlung des Bleioxyds in Mennige nachweisen, welche nicht nur an der Oberfläche, sondern durch die ganze Masse erfolgt war.

Um diese Erscheinung erhlären zu können, suchte ich zunächst über folgende Fragen Aufschluss zu erhalten:

1) Spielt das Kupferoxyd bei dieser Erscheinung eine Rolle?

2) Ist die Substanz der Kapelle von Einfluss und wenn dies der Fall ist, was ist das Wirkende in derselben? etwa der phosphorsaure Kalk oder der freie Kalk?

3) Ist Wasser zu dieser Reaction erforderlich? Wirkt es nur vermittelnd oder als directes Oxydationsmittel, indem es sich zersetzt?

Um diese Fragen zu beantworten, liess ich reines Blei von den Kapellen absorbiren und liess sie unter verschiedenen Umständen an der Luft stehen.

1)	An trockner Luft,	in diffusem Lichte	keine Einwirkung.
2)	„ „	„ im Sonnenlichte	keine „
3)	„ „	„ im Dunkeln	keine „
4)	„ feuchter	„ „ „	keine „

5) An feuchter Luft in diffusem Lichte Bild. von Mennige.
6) „ „ „ im Sonnenlichte Bild. von Mennige und zwar schneller als im vorhergehenden Falle.

Das Kupferoxyd ist also ohne Einfluss, aber die Einwirkung des Lichts und der Feuchtigkeit sind wesentliche Bedingungen. Aber in welcher Weise wirkt die feuchte Luft? wie die Substanz der Kapelle, wenn diese überhaupt von Einfluss ist? Um diese Fragen zu beantworten, nahm ich neue Versuche unter Einwirkung des Lichts und feuchter Luft vor:

1) Mit gepulvertem Bleioxyd.
2) Mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Bleioxyd und phosphorsaurem Kalk aus Knochen, der zuvor von kaustischem Kalk befreit war.
3) Mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Bleioxyd und kaustischem Kalk.

Nur bei dem letzten Versuche, bei Einwirkung der kalischen Base, wird Mennige gebildet.

Um den Einfluss der Feuchtigkeit zu bestimmen, achte ich in eine Porzellanschale, die auf dem Boden nes Glasgefässes stand, eine ziemlich dicke Wasserhicht, und auf diese ein Gemenge gleicher Theile eioxyd und kaustischen Kalk. Darauf legte ich ein engelchen Phosphor in das Gefäss und schloss es heretisch. Nach einigen Tagen glaubte ich, dass der uerstoff im Gefäss verzehrt sei und setzte dasselbe den nnenstrahlen aus. Der Phosphor schmolz und setzte ch zu Boden, so dass das Gemenge in einer feuchten, er sauerstofffreien Atmosphäre dem Lichte ausgesetzt ar. Nach Verlauf eines Monats war noch keine Menge gebildet. Die Oxydation erfolgt also bei obigem Verche auf Kosten des Sauerstoffs der Luft.

Also unter dem Einflusse einer Base*), der Feuchtig-

*) Ich habe zwar immer Kalk angewendet, allein ich bin überugt, dass andere alkalische Basen auf gleiche Weise wirken.

keit und des Lichts absorbirt Bleioxyd Sauerstoff aus der Luft und verwandelt sich in Mennige. Das Wasser wirkt nur vermittelnd.

LIV.
Ueber den Jodgehalt des Thaues.

Von
Chatin.

(Compt. rend. XXXIX, p. 1083.)

Man hat in letzterer Zeit versucht, die Gegenwart des Jods in der Luft durch die Analyse der Regenwässer, oder indem man ein grosses Volumen Luft durch eine kleine Menge Wasser streichen liess, nachzuweisen; und da man negative Resultate erhielt, schloss man auf die Abwesenheit des Jods.

Allein ich habe das Vorkommen des Jods in der Luft nicht allein durch directe Versuche nachgewiesen*), sondern es ergiebt sich auch als unmittelbare Folge aus früher beobachteten Thatsachen, und man dürfte von demselben überzeugt sein, selbst wenn der directe Nachweis nicht gelingen sollte, es würde dies nicht das einzige Beispiel von einer zweifellosen Thatsache sein, die nicht auf experimentellem Wege nachgewiesen werden kann.

Folgende Thatsachen sprechen, selbst wenn der experimentale Nachweis fehlte, für das Vorkommen des Jods in der Luft:

1) Das Jod findet sich in den Süsswasserpflanzen in hinreichender Menge, um selbst in der rohen Lauge der Asche nachgewiesen werden zu können.

2) Das Jod wird von den Pflanzen aus dem Wasser aufgenommen, und es ist klar, dass es in letzterem enthalten sein muss, selbst wenn man es, was doch möglich

*) *Dies.* Journ. LV, 463.

wäre, nicht darin nachweisen könnte. Allein es ist darin nachgewiesen worden, und zwar nicht blos von mir, sondern auch von Marchand, Filhol und Poggiale.

3) Versetzt man gewöhnliches Wasser mit Kali und verdampft es, so findet man Jod im Rückstande. Verdampft man dasselbe Jod ohne Zusatz von Kali, so enthält der Rückstand kein Jod; condensirt man aber das verdampfende Wasser, so findet man in demselben alles Jod, welches vor der Destillation in dem Wasser enthalten war. Wurde der Wasserdampf nicht verdichtet, so ging er offenbar in die Atmosphäre und sein Jod mit ihm. Dasselbe geht bei dem auf der Erde ununterbrochen verdampfenden Wasser vor sich.

Das Jod ist also in der Atmosphäre eben so enthalten, wie in der mit Wasserdampf gefüllten Retorte. Es fällt mit dem Regen und wird mit dem sich condensirenden Wasser niedergeschlagen. Könnte man nun das Jod in der Luft oder in den Wässern, die in der Luft condensirt werden, nicht auffinden, so wäre dies nur der Unvollkommenheit der analytischen Methoden zuzuschreiben. Ich habe es jedoch nachgewiesen, indem ich 4000 bis 8000 Liter Luft, die von den Stäubchen befreit war, wusch; und habe es auch im Regenwasser und in besonders reichlicher Menge im Rauchreif gefunden. Letzterer bildet sich freilich nur selten, allein auch im Thau, welcher durch Condensation der in den untern Schichten der Atmosphäre befindlichen Wasserdämpfe entsteht, lässt sich das Jod leicht nachweisen. Er enthält wenigstens 6 Mal mehr Jod als Regenwasser. Man sammelt ihn leicht nach Boussingault, indem man ein ausgespanntes Batisttuch während der Nacht ins Freie legt, und verfährt zur Nachweisung des Jods folgendermaassen:

Zu 1 Liter oder $^1/_2$ Liter Thau bringt man fast 1 Grm. jodfreies kohlensaures Kali (man muss von letzterem um so mehr anwenden, je mehr der Thau von organischen Substanzen verunreinigt ist, da ein Ueberschuss derselben grossen Verlust an Jod beim Glühen veranlasst. Man verdunstet, glüht mässig, löst in Alkohol von 94°, verdunstet abermals und glüht bis der geschwärzte Rückstand wieder

weiss ist. Der Rückstand wird in 1 Decigrm. Wasser gelöst und man erkennt in der Lösung das Jodkalium an allen seinen Reactionen. Bei Anwendung hinreichender Mengen von Thau kann man einen wägbaren Niederschlag von Jodpalladium erhalten, der beim Glühen in einer Röhre Joddämpfe giebt.

Jod und Ammoniak zeigen hinsichtlich ihres Vorkommens in Regen und Thau einen grossen Parallelismus.

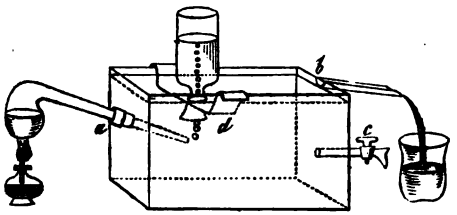
LV.

Notizen.

1) *Beschreibung gangbarer Apparate in verbesserter Form.*

Von Hofr. Osann.

1) *Die pneumatische Wanne.* Unsere gebräuchliche pneumatische Wanne besteht bekanntlich in einem viereckigen Kasten von Blech, an dessen einem Ende sich ein bewegliches Brückchen befindet, welches in der Mitte mit einer Oeffnung versehen ist, die nach unten in eine trichterförmige Erweiterung ausläuft. Hiezu gehört ein Kolben oder eine Retorte, welche mit einer S förmigen Glasröhre versehen wird, um das in ihnen entwickelte Gas in die Wanne zu leiten. Das Misslichste hierbei ist die Befestigung der Glasröhren an den Hals der Retorte oder des Kolbens. Es lässt sich nun allerdings mit Kork und Blase eine luftdichte Verbindung zu Stande bringen. Man ist jedoch nie ganz gewiss, ob der Verband völlig luftdicht ist und ob nicht etwas Gas verloren geht. Werden aber Mischungen angewendet, welche Dämpfe entwickeln, die Kork und Blase zerfressen, so ist man bald genöthigt, die Operation zu unterbrechen und mit einem neuen Entwicklungsapparat zu wechseln. Dieser Uebelstand wird durch die Wanne, welche hier in Abbildung folgt, vermieden.



An der einen Seite der Wanne befindet sich ein kegelförmiger Vorstoss mit der weitern Oeffnung nach Aussen *a*, inwendig mit Kork gefüttert. In diese wird der Hals einer Retorte gedrängt hineingesteckt, welche die gasentwickelnde Substanz enthält. Unter diese kommt eine Lampe, wenn Wärme nöthig ist zur Gasentwicklung. Ausserdem befindet sich an der Wanne eine Oeffnung *b*, um Wasser ablaufen zu machen. Sie ist $^1/_2$'' über der Brücke *d* der Wanne und bewirkt hierdurch, dass die Oeffnungen der Flaschen, welche auf die Brücke aufgestellt sind, sich fortwährend unter dem Wasser erhalten. Unter dieser Oeffnung ist noch eine zweite mit einem Hahn versehene. Sie ist in einer solchen Höhe angebracht, dass bei dem Auslaufen des Wassers durch ihn der Wasserspiegel bis unter die Oeffnung der Retorte sinkt. Man ist hierdurch der Unannehmlichkeit überhoben, die Retorte nach beendigter Operation noch heiss aus der Wanne zu ziehen. Ist der Spiegel des Wassers nach dem Auslaufen desselben durch den Hahn unter die Oeffnung der Retorte gelangt, so kann man die Lampe hinwegnehmen und die Retorte erkalten lassen.

2) *Das Filtrirgestell.* Anstatt der gebräuchlichen Filtrirgestelle bediene ich mich des hier abgebildeten. Es empfiehlt sich durch seine runde Form, wodurch es weniger Platz einnimmt, als die gebräuchlichen, durch den Handgriff, mittelst welchem es hin und her getragen werden kann und durch eine kleine Schublade, welche kleine Filter enthält, die, wie die Figur zeigt, unmittelbar in die Oeffnung der Gläser gefügt werden können.

2) *Zirkonerde im Zoisit.*

Der Zoisit findet sich auf der Saualpe in Kärnthen in linsenförmigen Ausscheidungen lagerartig in Eklogit, der ein Lager in Gneus bildet. Eingewachsen in demselben finden sich bisweilen Hyacinthen. Diese veranlassten Schrötter (Sitzungsber. der Kais. Akad. der Wissensch. XIV. Bd.) den Zoisit selbst auf Zirkonerde zu untersuchen, wobei sich zeigte, dass er wirklich neben Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Eisenoxyd und Spuren von Magnesia und Manganoxydul noch Zirkoniumoxyd enthält.

Die quantitative Analyse des Zoisit wurde von dem Techniker Hrn. Kulesza in folgender Weise ausgeführt:

Nachdem 4 Grm. des fein geschlämmten Minerals mit kohlensaurem Kali aufgeschlossen waren, wurde die erkaltete Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, zur Trockenheit abgedampft; nochmals in gleicher Weise mit Salzsäure behandelt und endlich alles durch Digestion in dieser Säure Lösliche von der zurückbleibenden Kieselsäure abfiltrirt. Dieselbe wog nach dem Glühen 1,76 Grm., was 44 p. C. *Kieselsäure* entspricht.

Dem Filtrate wurde nun so viel Ammoniak zugesetzt, dass es nur noch etwas sauer reagirte, dann wurden durch Zusatz von Schwefelammonium alle Stoffe ausser dem Kalke und der Magnesia gefällt. Letztere wurde der geringen Menge wegen, in welcher sie in dem Minerale enthalten ist, nicht weiter beachtet, der Kalk aber in gewöhnlicher Weise mit oxalsaurem Ammoniak bestimmt. Der aus dem oxalsauren Kalke gewonnene kohlensaure Kalk wog 1,269 Grm., was 17,775 p. C. *Kalk* entspricht.

Der, wie oben angegeben, mit Schwefelammonium erhaltene Niederschlag bestand aus Thonerde, Zirkonerde, Schwefeleisen und Schwefelmangan; derselbe wurde mit Salzsäure behandelt, vollständig oxydirt und durch im Ueberschusse zugesetztes Aetzkali alles gefällt, die Thonerde aber gelöst.

Die aus dem Filtrate durch Chlorammonium gefällte *Thonerde* wog 1,239 Grm., das ist 30,975 p. C.

Um das Eisenoxyd von dem Zirkoniumoxyd zu trennen, wurden beide in Salzsäure gelöst, Weinsäure zugesetzt und dann mit Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen gefällt.

Das hieraus erhaltene *Eisenoxyd* wog 0,197 Grm. oder 4,925 p. C.

Die *Zirkonerde*, welche beim Verkohlen und schliesslichen Verbrennen der Kohle zurückblieb, wog 0,08 Grm., beträgt also 2,0 p. C.

Die Zusammensetzung des Zoisits ist demnach folgende:

Kieselsäure	44,000
Thonerde	30,975
Kalk	17,775
Eisenoxyd	4,925
Zirkoniumoxyd	2,000
	99,675

Dass der auf die angegebene Weise erhaltene Körper nichts anderes sein konnte, als Zirkoniumoxyd, geht aus dem Gange dieser Analyse selbst hervor. Kalk kann es nicht sein, da es durch Ammoniak und Kali gefällt wird, und Thonerde nicht, weil es in letzterem unlöslich ist. Von der Kieselsäure unterscheidet es sich schon dadurch, dass es mit Salzsäure zur Trockenheit abgedampft in Säuren löslich bleibt. Die für die Zirkonerde so charakteristische Reaction, nämlich mit schwefelsaurem Kali ein fast unlösliches Doppelsalz zu bilden, schliesst die Möglichkeit einer Verwechslung mit Thoriumoxyd aus.

Klaproth giebt für die beiden Varietäten des Zoisites, die er analysirte, folgende Zusammensetzung an*):

Kieselsäure	45	47,5
Thonerde	29	20,5
Kalk	21	17,5
Eisenoxyd	3	4,5
Wasser	—	0,75

Die Wasser enthaltende Varietät war etwas verwittert.

Bei einem Minerale, das frei von fremdartigen Beimengungen zu erhalten nicht möglich ist, und bei der Unvollkommenheit der zu jener Zeit bekannten Methoden

*) Dessen Beiträge etc. Bd. IV, S. 183.

der Trennung, ist die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung mit der oben angegebenen immerhin gross genug. Die Kieselsäure ist jedenfalls in allen drei Analysen zu gross gefunden worden, da es unmöglich ist, das Mineral ganz von dem mechanisch anhängenden Quarze zu befreien. Die Zirkonerde ist bei Klaproth sehr wahrscheinlich beim Eisenoxyd geblieben, da nach Abscheidung der Kieselsäure alles mit Ammoniak fällbare durch dasselbe abgeschieden wurde.

Es fragt sich nur noch, in welcher Form die Zirkonerde im Zoisit derSaualpe enthalten ist, ob nur als Gemengtheil oder etwa als zur chemischen Zusammensetzung desselben gehörend. Für ersteres spricht der Umstand, dass eine Ausscheidung von kieselsaurem Zirkoniumoxyd in Form von Hyacinth bei dem Minerale wirklich stattfindet und daher etwas davon darin fein vertheilt zurückbleiben kann, dagegen scheint aber zu sprechen, dass der fein geschlämmte Zoisit mit concentrirter Schwefelsäure gekocht an diese ausser Kalk und Thonerde auch Zirkon abgiebt, während Hyacinth bei gleicher Behandlung unverändert bleibt. Da indess die Zoisite (*Kalk-Epidot*) von anderen Fundorten, wie die Analysen von Buchholz, Thomson, Geffken und Besnard zeigen*), in ihrer Zusammensetzung ziemlich nahe übereinstimmen, so wäre ein *Zirkon-Zoisit* (*Zirkon-Kalk-Epidot*), in welchem der Kalk theilweise durch Zirkonerde vertreten ist, nicht unmöglich. Nur fortgesetzte Analysen der Epidote und Zoisite verschiedener Fundorte können hierüber Aufklärung verschaffen.

Jedenfalls ist der Zoisit von der Saualpe ein schätzenswerthes Mineral zur Darstellung des Zirkoniumoxydes. Als hierbei einzuschlagendes Verfahren dürfte sich, wenigstens in den ersten Operationen, dasselbe empfehlen, welches oben bei der Analyse des Zoisits befolgt wurde.

Das Mineral wäre durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali, welches frei von schwefelsauren Salzen sein muss,

*) S. Rammelsberg's Handwörterbuch. Art. Epidot.

aufzuschliessen und dann auf die gewöhnliche Weise die Kieselsäure und der ungelöst gebliebene Theil desselben durch Behandlung mit Salzsäure abzuscheiden. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung enthält Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul und die Zirkonerde. Bei Zusatz von Aetzkali oder Natron im Ueberschuss bleibt ein Niederschlag, der im ungünstigsten Falle $^1/_4$ seines Gewichtes Zirkoniumoxyd enthält.

Das Uebrige ist hauptsächlich Eisenoxyd mit geringen Mengen an Kalk, Manganoxydul und Magnesia. Es dürfte am vortheilhaftesten sein, diesen Niederschlag in Salzsäure zu lösen und die Lösung nach dem von Hermann angegebenen Verfahren zuerst verdunsten zu lassen, wodurch das mit acht Aequivalenten Wasser verbundene Oxychlorid Zr_3Cl_2O herauskrystallisirt, während in der darüber stehenden Flüssigkeit fast kein *Zirkoniumchlorid* zurückbleibt. Wird dieses an der Luft fatiscirende Oxychlorid getrocknet, so scheint es in den Körper Zr_3ClO_2,HCl überzugehen, der bei vorsichtig gesteigerter Temperatur alle Salzsäure abgiebt, so dass eine weisse in Wasser unlösliche Masse, das Oxydchlorid Zr_3ClO_2 zurückbleibt, welches dann leicht durch Auswaschen von den noch anhängenden fremden Körpern gereinigt werden kann.

---

3) *Bereitung von reinem kohlensauren Kali.*

Bloch (*Compt. rend. XL*, 364) umgeht die langwierige Reinigung des Weinsteins und die Zerstörung des einen Aequivalents Weinsäure bei der Bereitung von reinem kohlensauren Kali auf folgende Weise.

Der Weinstein wird mit der äquivalenten Menge Kreide gekocht und die Lösung des neutralen weinsauren Kalis vom weinsauren Kalke abfiltrirt. Man fügt dann zu derselben einige Tropfen Salpetersäure, fällt die etwa vorhandene Salzsäure mit etwas Silberlösung aus, filtrirt aufs Neue, dampft endlich die Flüssigkeit zur Trockne in einem eisernen Kessel ein und bringt den Rückstand zum Glühen.

Die glühende Masse wird mit etwas Wasser besprengt, um das gebildete Cyanür zu zersetzen, während man beständig umrührt. Zuletzt wird die Masse mit Wasser ausgezogen, filtrirt und zur Trockne gebracht.

Literatur.

Ueber die physikalische und philosophische Atomenlehre von Gust. Theodor Fechner. Leipzig, Verlag v. Hermann Mendelssohn. 1855. 8. 210 S.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. Herausgeg. von Liebig, Poggendorff und Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. Sechsten Bandes zweite Lieferung. (34. Lief.) Braunschweig, Vieweg und Sohn. 1855.

Berichtigungen.

In der Abhandlung von Johnson über zweifach-schleimsaures Amyloxyd Bd. LXIV, p. 157 u. f. sind folgende Fehler zu verbessern:

p. 158 Z. 22 v. o. statt Schleimsäure lies: *Amylalkohol.*
„ 159 „ 13 v. o. statt Amyloxyd lies: *Amylalkohol.*
ebend. „ 19 fehlen hinter „bisweilen“ die Worte: *mit Ammoniak.*

LVI.

Ueber einige neue Verbindungen der Milchsäure.

Von

Adolph Strecker.

(Aus: Das chemische Laboratorium der Universität Christiania etc.)

Die Ansicht Gerhardt's, dass die Milchsäure eine zweibasische Säure sei und in ihrem Atom 12 Aeq. Kohlenstoff enthalte (nicht 6 wie man früher annahm) ist jetzt ziemlich allgemein angenommen. In der That lässt die Verwandlung derselben in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff ($C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + 4CO_2 + 4H$) kaum eine andere Annahme zu, und die Zerlegung der Milchsäure beim Erwärmen in Anhydrid und Wasser, und die Bildung von Lactaminsäure bieten schon für sich hinreichende Gründe dar, um die Verdoppelung der älteren Formel zu rechtfertigen. Bis vor wenigen Jahren kannte man indessen noch keine Salze dieser Säure, welche den bei zweibasischen Säuren so gewöhnlichen sauren Salzen entsprechen, und erst durch die Untersuchung von Engelhardt und Maddrell sind wir mit zweifach-milchsauren Salzen bekannt geworden. Die in dem Folgenden zu beschreibenden milchsauren Salze, welche gleichzeitig zwei verschiedene Metalloxyde enthalten, zeigen endlich, dass auch in dieser Beziehung die Milchsäure entschieden den Charakter einer zweibasischen Säure besitzt.

Ich wurde zur Untersuchung dieser Salze veranlasst durch das Bedürfniss, mir ein krystallisirbares milchsaures Salz, zur Darstellung des Milchsäureäthers, zu verschaffen, welches beim Erhitzen leicht schmelze. Die milchsauren Alkalisalze krystallisiren nicht, sondern hinterbleiben beim Eindampfen als syrupartige, schwierig zu trocknende Massen, während die milchsauren Erdalkalisalze zwar krystallisiren und leicht zu trocknen sind, aber nur sehr schwierig schmelzen.

Milchsaurer Kali-Kalk. $CaO.KO.C_{12}H_{10}O_{10}$. Zur Darstellung dieses Salzes theilt man eine wässrige Lösung von milchsaurem Kalk in zwei gleiche Theile, fällt aus dem einen den Kalk mit kohlensaurem Kali aus, vermischt hierauf beide Lösungen und dampft die klare Flüssigkeit im Wasserbade ein. Es hinterbleibt hierbei eine syrupartige Masse, die beim fortgesetzten Erwärmen sich allmählich in eine Masse durchsichtiger körniger Krystalle verwandelt. Hatte man einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali angewandt, so werden die Körner grösser, aber ein Theil der Flüssigkeit krystallisirt nicht. Durch rasches Abwaschen mit kaltem Wasser lässt sich der unkrystallinische Syrup entfernen. Man erhält so 1 bis 2 Linien grosse Krystalle, scheinbar monoklinometrische Oktaëder. Die farblosen harten Körner lösen sich in der Kälte langsam in Wasser, leicht in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt aus der passend verdünnten Lösung milchsaurer Kalk aus.

Die Krystalle verlieren bei 120° nicht an Gewicht; in höherer Temperatur schmelzen sie ohne Zersetzung und erstarren beim Erkalten zu einer glasartigen Masse.

I. 0,709 Grm. derselben gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure befeuchtet, 0,4610 Grm. schwefelsaures Kali und schwefelsauren Kalk.

II. 0,990 Grm. wurden mit kohlensaurem Ammoniak gefällt; der Niederschlag, in schwefelsaures Salz verwandelt, wog 0,2700 Grm.

III. 0,9250 Grm. gaben ferner 0,187 Grm. kohlensauren Kalk und 0,3010 Grm. Chlorkalium.

Die Zusammensetzung berechnet sich hiernach:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I. u. II.	III.
$C_{12}H_{10}O_{10}$	162	68,3	68,4	68,2
CaO	28	11,8	11,2	11,3
KO	47,1	19,9	20,4	20,5
	237,1	100,0	100,0	100,0

Milchsaurer Natron-Kalk. $CaO.NaO.C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO$. Dieses Salz wurde auf entsprechende Weise wie das vorhergehende dargestellt. Es krystallisirt aus der concen-

trirten Lösung beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, harten Körnern, die beim Erhitzen auf 100° unter Verlust von Wasser undurchsichtig werden und in höherer Temperatur schmelzen.

1,3110 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 130° 0,1020 Grm. Wasser oder 7,8 p. C.

1,3105 Grm. verloren eben so 0,1100 Grm. Wasser, oder 8,4 p. C.

0,5135 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1575 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,5155 Grm. desselben Salzes gaben 0,3215 Grm. schwefelsaures Natron.

		Berechnet.		Gefund.	
$C_{12}H_{10}O_{10}$	162	73,3	73,6		
CaO	28	12,7	12,6		
NaO	31	14,0	13,8		
	221	100,0	100,0		
$C_{12}H_{10}O_{10}$.CaO.NaO	221	92,5	—	—	
2HO	18	7,5	7,8	8,4	
	239	100,0			

Milchsaures Natron-Zinkoxyd. $ZnO.NaO.C_{12}H_{10}O_{10}+2HO$. Milchsaures Zinkoxyd wurde theilweise durch kohlensaures Natron gefällt, und die Lösung im Wasserbad eingedampft. Der syrupartige Rückstand erstarrte beim Erkalten grösstentheils zu einer etwas weichen krystallinischen Masse, die zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäurehydrat getrocknet wurde. Sie löst sich leicht in Wasser, doch krystallisirt aus der mässig verdünnten Lösung milchsaures Zinkoxyd aus.

Die über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 120° 9,0 p. C. Wasser (1,917 Grm. verloren 0,1775 Grm.).

1,7935 Grm. des bei 120° trocknen Salzes gaben 0,3085 Grm. Zinkoxyd.

	Berechnet.		Gefund.
$C_{12}H_{10}O_{10}$	162	69,4	—
ZnO	40,5	17,3	17,2
NaO	31	13,3	—
	233,5	100,0	

Das *milchsaure Kali-Zinkoxyd*, welches eben so dargestellt wurde, enthielt nach dem Trocknen über Schwefel-

säure kein Krystallwasser. Es wurde nicht analysirt. Da durch das Angeführte die Existenz eigenthümlicher milchsaurer Doppelsalze hinlänglich erwiesen war, so habe ich keine weiteren Versuche in dieser Richtung angestellt.

Milchsaures Aethyloxyd. $2C_4H_5O.C_{12}H_{10}O_{10}$. Lepage*) hat schon die Darstellung dieser Verbindung versucht. Er destillirte milchsauren Kalk mit Weingeist und Schwefelsäurehydrat, entwässerte das hierbei erhaltene Destillat mit Chlorcalcium und rectificirte die abgegossene Flüssigkeit. Er erhielt ein wasserhelles Fluidum, von 0,866 spec. Gewicht, das bei 77° kochte, und mit Kali oder Kalk versetzt milchsaure Salze gab. Dass man auf diese Weise kein von Alkohol freies Produkt erhalten konnte, ist leicht einzusehen, und die in dem Folgenden zu beschreibenden Versuche zeigen, dass wenn überhaupt Milchsäure-Aether einen Bestandtheil der von Lepage erhaltenen Flüssigkeit bildete, derselbe keinenfalls die Hauptmasse der Flüssigkeit ausmachte.

Mischt man trocknen milchsauren Kalikalk mit äthyloxydschwefelsaurem Kali in dem Verhältniss von 1 : 1,4 Theilen, und erhitzt das feingepulverte Gemenge in einer Retorte im Oelbade, so findet bei etwa 150° eine Einwirkung statt; die Masse wird halbflüssig und es entwickeln sich Dämpfe, die in der Vorlage zu einer fast farblosen Flüssigkeit sich verdichten. Die Zersetzung vollendet sich in einer 180° nicht übersteigenden Temperatur, so dass der Rückstand in der Retorte bei dem Erhitzen über freiem Feuer nur noch Spuren von Destillat liefert, ohne sich zu schwärzen.

Das Destillat besitzt einen unangenehmen haftenden Geruch, der wahrscheinlich von einer kleinen Menge eines schwefelhaltigen Stoffes herrührt. Mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht löst es unter Erwärmung eine reichliche Menge davon auf und nach kurzer Zeit erstarrt die Masse fast vollkommen zu einem Haufwerk durchsichtiger und farbloser Krystallkörner, die recht-

*) *Dies. Journ.* XXXI, p. 377.

inkelige Prismen zu sein scheinen. Die Krystalle schmelzen eim Erwärmen, und entwickeln hierauf leicht condensirare Dämpfe, während ein Rückstand von farblosem Chloralcium hinterbleibt.

Die Krystalle sind eine Verbindung von milchsaurem ethyloxyd mit Chlorcalcium, zusammengesetzt nach der 'ormel:

$$CaCl + 2C_4H_5O . C_{12}H_{10}O_{10}$$

ie folgende Analysen derselben zeigen.

Die zwischen Papier gepressten Krystalle wurden im latinschiffchen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verrannt.

I. **0,2118** Grm. einer ersten Bereitung gaben **0,3140** rm. Kohlensäure und **0,1300** Grm. Wasser.

Der im Platinschiffchen bleibende Rückstand (Chloralcium) wog **0,0408** Grm.

II. **0,4620** Grm. derselben Substanz gaben nach dem uflösen in Wasser **0,259** Grm. Chlorsilber und **0,007** Grm. etallisches Silber, entsprechend **12,9** p. C. Chlor.

III. **0,2184** Grm. einer neuen Darstellung gaben **0,3260** rm. Kohlensäure, **0,1313** Grm. Wasser und **0,0420** Grm. hlorcalcium.

Auf **100** Theile berechnet:

	Aeq.	Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	20	120	41,2	40,4	—	40,8
Wasserstoff	20	20	6,9	6,8	—	6,8
Sauerstoff	12	96	32,8	—	—	—
Chlor	1	35,5	12,2	19,2	12,9	19,2
Calcium	1	20	6,9		—	
		291,5				

Offenbar enthielten die Krystalle eine kleine Menge n Chlorcalcium mechanisch beigemengt.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass viele zusammenesetzte Aetherarten Chlorcalcium auflösen, und Liebig nd, dass aus einer solchen Lösung in Essigäther farbse Krystalle sich abscheiden, die aber nicht analysirt urden.

Durch Erwärmen dieser Krystalle in einer Retorte sst sich reineres milchsaures Aethyloxyd gewinnen. Das

Destillat ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, 1,08 spec. Gew., die keinen constanten Siedepunkt zeigt. Die Hauptmasse destillirt zwischen 150° und 160° über. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Die Mischung derselben mit Wasser zeigt dagegen sogleich saure Reaction. Kocht man diese Mischung kurze Zeit mit Zinkoxyd, so krystallisirt beim Erkalten milchsaures Zinkoxyd.

0,2550 Grm. lufttrocknes Zinksalz verloren bei 110° 0,0470 Grm. Wasser oder 18,4 p. C.

0,2062 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0685 Grm. Zinkoxyd.

		Berechnet.		Gefunden.
$C_{12}H_{10}O_{10}$	162	66,7		66,8
2ZnO	81	33,3		33,2
	243	100,0		100,0

		Berechnet.		Gefunden.
$2ZnO.C_{12}H_{10}O_{10}$	243	81,8		—
+6HO	54	18,2		18,4
	297	100,0		

Es geht hieraus hervor, dass der Milchsäureäther bei der Zerlegung mit Wasser (unter den angegebenen Umständen) keine *Aethermilchsäure* bildet, sondern in gewöhnliche Milchsäure (und Alkohol) sich verwandelt. Mischt man Milchsäureäther mit absolutem Alkohol und leitet trocknes Ammoniak ein, so entsteht Lactamid, welches beim Verdunsten der Lösung in farblosen Krystallblättern hinterbleibt. Die Lösung dieser Krystalle in Alkohol schied auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid in der Kälte keine Spur von Platinsalmiak aus, aber beim Kochen entstand eine grosse Menge davon.

Ich habe die Dampfdichte des Milchsäureäthers zu ermitteln versucht, muss aber bedauern, dass die geringe Menge (etwa 2 Grm.), welche mir nach den vorhergehenden Versuchen noch zu Gebote stand, keine genauere Bestimmung zuliess.

Gefunden.	Berechnet.	
Inhalt des Glasballons 342 C. C.	20 Vol. C	16,58
Barometerstand 746 M. M.	40 Vol. H	2,77
Temperatur des Oelbades 200°	12 Vol. O	13,27
Temperatur der Luft 15°		$\frac{32,62}{8} = 4,08$
Uebergewicht des Ballons 0,3565		
Zurückgebliebene Luft 96 C. C.		
Dampfdichte 4,75.		

Nach diesem Versuche würde 1 Atom Milchsäureäther im Dampfzustand 8 Volumina einnehmen. Wenn man es als festgestellt ansehen kann, dass das Aequivalentvolum aller organischen Stoffe im Dampfzustand 4 oder 2 beträgt, so muss man hiernach die Formel des Milchsäureäthers halbiren und $C_4H_5O.C_6H_5O_5$ schreiben, wofür auch der verhältnissmässig niedrige Siedepunkt desselben spricht. Da aber die gewöhnliche Milchsäure in allen übrigen Beziehungen durchaus den Charakter einer zweibasischen Säure zeigt, so könnte man zur Erklärung dieser Anomalie annehmen, dass der Milchsäureäther $2C_4H_5O.C_{12}H_{10}O_{10}$ bei dem Erhitzen eine Spaltung in 2 Atome der Verbindung $C_4H_5O.C_6H_5O_5$ erleidet. Nimmt man die *Fleischmilchsäure* als einbasische Säure $HO.C_6H_5O_5$ an, so könnte der Aether der gewöhnlichen Milchsäure beim Erhitzen in den Aether der Fleischmilchsäure verwandelt werden. Da man aber bei der Zerlegung des Aethers mit Wasser keine Fleischmilchsäure, sondern gewöhnliche Milchsäure erhält, so müsste die Rückverwandlung im entgegengesetzten Sinne mit gleicher Leichtigkeit von Statten gehen, wie erstere. Zur weiteren Aufklärung dieser Hypothese bedarf es noch fortgesetzter Versuche; ich bemerke indessen, dass die folgende Untersuchung gleichfalls eine unter gewissen Umständen eintretende Spaltung von einem Atom zweibasischer Milchsäure in zwei Atome einbasischer Milchsäure zu beweisen scheint.

Benzoëmilchsäure. $HO.C_{20}H_9O_7$.

Bei der Untersuchung einiger aus der Hippursäure entstehenden Produkte, welche Herr Socoloff und ich vor einigen Jahren veröffentlicht*) haben, hatten wir gefunden, dass die *Benzoglycolsäure* $HO.C_{18}H_7O_7$, als deren Amidverbindung die Hippursäure betrachtet werden kann, eine Doppelsäure ist, welche Benzoësäure und Glycolsäure in gepaarter Verbindung enthält. Wir hielten es für wahrscheinlich, dass die Benzoglycolsäure direct aus Benzoësäure und Glycolsäure dargestellt werden könne, und dass entsprechende Doppelsäuren aus Benzoësäure und den Homologen der Glycolsäure, namentlich Milchsäure und Leucinsäure sich darstellen lassen würden. Ein vorläufiger Versuch mit Milchsäure und Benzoësäure zeigte uns, dass in der That beim Erhitzen einer Mischung beider Säuren eine Veränderung stattfindet, und eine aus dem Produkt der Einwirkung dargestellte Silberverbindung zeigte einen der vermutheten Zusammensetzung ($AgO.C_{20}H_9O_7$) nahe kommenden Gehalt an Silberoxyd. Wir fanden nämlich 39,7 p. C. Silberoxyd, die Theorie verlangt 38,5 p. C.

Die interessanten Entdeckungen Gerhardt's, welche uns Doppelverbindungen verschiedener wasserfreien Säuren (z. B. Benzoëessigsäure $C_4H_3O_3.C_{14}H_5O_3$) kennen lehrten, die von der Benzoglycolsäure so verschieden sind, veranlasste mich, die vorläufigen Versuche über Benzoëmilchsäure wieder aufzunehmen. Am auffallendsten unterscheidet sich Benzoglycolsäure von der Benzoëessigsäure und deren entsprechenden Verbindungen dadurch, dass erstere mit Metalloxyden sich vereinigt und dabei 1 Aeq. Wasser ausscheidet, während letztere gar nicht mehr den Charakter von Säuren besitzen, sondern in jeder Hinsicht den *Anhydriden* entsprechen, mit dem Unterschied, dass sie zwei verschiedene Radikale enthalten.

Erhitzt man ein Gemenge von 10 Theilen syrupdicker Milchsäure mit 14 Theilen Benzoësäure in einer Retorte

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, p. 43. S. a. dies. Journ. Bd. LVI, p. 186.

im Oelbad auf 150°, so destillirt Wasser über und der Hals der Retorte bekleidet sich mit Krystallen von Benzoësäure. Am zweckmässigsten steigert man die Temperatur auf 200°, und unterhält dieselbe einige Stunden lang. Der Rückstand in der Retorte bildet eine geschmolzene, schwach braun gefärbte Masse, die beim Erkalten sehr allmählich zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt. Unter den angeführten Verhältnissen erhält man hierbei stets ein Gemenge von Benzoësäure und Benzoëmilchsäure, die sich leicht nach derselben Methode von einander trennen lassen, welche wir, Hr. Socoloff und ich, früher für ein Gemenge von Benzoësäure und Benzoglycolsäure angewendet haben. Kocht man nämlich das Gemenge der beiden Säuren mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und trägt dabei Sorge, eine zur vollständigen Lösung unzureichende Menge von kohlensaurem Natron anzuwenden, so vereinigt sich die Benzoëmilchsäure, als die stärkere Säure, zuerst mit dem Natron, und die Benzoësäure, so wie der gefärbte Stoff, bleiben grösstentheils im Rückstand. Die wässrige Lösung enthält hierbei nicht mehr Benzoësäure, als Wasser aufzulösen im Stande ist, und diese kleine Menge kann man der Flüssigkeit leicht durch Schütteln mit Aether entziehen. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure farblose Krystalle von Benzoëmilchsäure ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder Aetherweingeist gereinigt werden.

Die so dargestellte Benzoëmilchsäure bildet farblose Krystalle, die bald mehr tafelförmig, bald speerförmig sind, niemals aber in Form von dünnen Blättchen erhalten werden, wie die Benzoësäure. Die Krystalle fühlen sich etwas fettig an und schmelzen in trocknem Zustand bei 112°. Beim Erkalten bleibt die Säure flüssig und erstarrt erst nach längerer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Sie sublimirt beim Erhitzen auf 100° oder 120° nicht, und man kann daher die geringste Menge von Benzoësäure, welche der Säure beigemengt ist, dadurch entdecken, dass man die trocknen Krystalle zwischen 2 Uhrgläser auf einem Wasserbad erhitzt. Bei Gegenwart von Benzoësäure sublimirt diese auf das obere Uhrglas. Bei starkem Erhitzen

von Benzoëmilchsäure siedet sie und es sublimiren Krystalle, wie es scheint unveränderte Säure.

Die Benzoëmilchsäure löst sich in 400 Theilen kaltem Wasser, leichter in kochendem. Kocht man sie mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge von Wasser, so schmilzt der ungelöst bleibende Theil. Beim Erkalten wird die Lösung milchig und klärt sich nur allmählich unter Abscheidung von Krystallnadeln. In Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, und Aether entzieht sie beim Schütteln der wässrigen Lösung vollkommen. Das Verhalten der Säure gegen Wasser, Alkohol und Aether ist daher dem der Benzoësäure sehr ähnlich; doch schmilzt letztere Säure nicht in kochendem Wasser, ausser bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure. Die lufttrockne Säure, welche beim Erhitzen zum Schmelzen kein Wasser verliert, wurde der Analyse unterworfen.

0,1852 Grm., mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,4185 Grm. Kohlensäure und 0,0872 Grm. Wasser.

Unter Berücksichtigung des aus dem Barytsalz und Silbersalz abgeleiteten Aequivalents führt diese Analyse zu der Formel:

$$C_{20}H_{10}O_8$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Berechnet.		Gefunden.
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	61,8	61,6
10 „	Wasserstoff	10	5,2	5,2
8 „	Sauerstoff	64	33,0	33,2
		194	100,0	100,0

Die Benzoëmilchsäure bildet mit den meisten Metalloxyden in Wasser lösliche Salze, die mit denen der Benzoësäure grosse Aehnlichkeit haben. Die Alkalisalze schlagen aus neutralen Eisenoxydlösungen das Eisenoxyd völlig nieder.

Das *Natronsalz* wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron, Eindampfen und Behandlung des Rückstandes mit kochendem absoluten Alkohol in farblosen, *glänzenden* Nadeln erhalten.

Der *benzoëmilchsaure Baryt* krystallisirt aus der wässerigen Lösung in glänzenden, dünnen sechsseitigen Blättchen. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° 17,6 p. C. Wasser (0,4570 Grm. verloren 0,0802 Grm.), entsprechend 6 Aeq. Wasser (berechnet 17,1 p. C.).

0,3222 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1428 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{20}H_9O_7$	185	70,7	70,9
BaO	76,5	29,3	29,1
	261,5	100,0	100,0

Das *benzoëmilchsaure Silberoxyd* wurde durch Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Benzoëmilchsäure in Ammoniak als ein flockiger Niederschlag erhalten, der in kochendem Wasser sich löste und beim Erkalten in farblosen, feinen Nadeln wieder krystallisirte.

0,2410 Grm. Silbersalz hinterliessen beim Verbrennen 0,0870 Grm. Silber.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{20}H_9O_8$	193	64,5	63,9
Ag	108	35,5	36,1
	301	100,0	100,0

Die Benzoëmilchsäure unterscheidet sich von der Benzoësäure noch dadurch, dass die neutralen Lösungen ihrer Salze durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt werden, und selbst auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag.

Die Benzoëmilchsäure zerfällt bei dem Kochen mit Wasser sehr langsam in Benzoësäure und Milchsäure; etwas schneller geschieht dies beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich hierbei ein Theil der Benzoësäure, und bei dem Erkalten krystallisirt die Hauptmenge dieser Säure aus. Die gelöst bleibende Milchsäure habe ich auf folgende Weise für sich erhalten.

Ich kochte Benzoëmilchsäure 12 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte die beim Erkalten der Flüssigkeit sich abscheidende Benzoësäure ab, und schlug

durch Kochen mit kohlensaurem Bleioxyd die Schwefelsäure nieder, worauf die abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und mit Zinkoxyd gekocht wurde. Beim Eindampfen krystallisirte milchsaures Zinkoxyd, welches mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Es besass ganz das Aussehen von gewöhnlich milchsaurem Zinkoxyd.

1,1065 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° 0,1990 Grm. Wasser oder 18,0 p. C.

0,4235 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes hinterliessen beim Verbrennen 0,1410 Grm. Zinkoxyd oder 33,3 p. C. Zinkoxyd.

Es ist also das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure $2ZnO.C_{12}H_{10}O_{10}+6HO$, welches 18,2 p. C. Krystallwasser und 33,3 p. C. Zinkoxyd (im trocknen Zustande) enthält, während das Zinksalz der Fleischmilchsäure nur 13 p. C. Wasser enthält.

Die Bildung und Zersetzung der Benzoëmilchsäure lässt sich daher durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}+2\underset{\text{Benzoësäure.}}{C_{14}H_6O_4}=2(\underset{\text{Benzoëmilchsäure.}}{C_{20}H_{10}O_8})+4HO$$

darstellen.

Dieser Gleichung zufolge könnte man die Benzoëmilchsäure als eine zweibasische Säure ansehen, und ihr Aequivalent verdoppeln. Die Uebereinstimmung derselben mit der ihr homologen Benzoglycolsäure $HO.C_{18}H_7O_7$ würde dies aber nur in dem Falle zulassen, wenn auch letztere Säure zweibasisch wäre. Man würde dann aber auch genöthigt sein, die Formel der Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$ zu verdoppeln, woraus wieder die Verdoppelung der Formel des Glycocolls $C_4H_5NO_4$ und der homologen Verbindungen folgen würde. Da aber aus dem Verhalten der Hippursäure und des Glycocolls sich keine Gründe herleiten lassen, welche diese Verdoppelung des Aequivalents rechtfertigen, und die Verbindungen der Benzoglycolsäure und Benzoëmilchsäure, soweit sie untersucht sind, auch nicht die Annahme von dem zweibasischen Charakter dieser *Säuren unterstützen*, so muss ich, so lange weitere An-

haltspunkte fehlen, die Benzoëmilchsäure als eine einbasische Säure ansehen.

Was die Constitution dieser Säure betrifft, so lässt sie sich als gepaarte Verbindung von Benzoësäure $HO.C_{14}H_5O_3$ und Lactid $C_6H_4O_4$ ansehen. Versuchen wir diesen ziemlich unbestimmten Begriff näher zu erläutern. Die Benzoëmilchsäure zeigt so grosse Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, wie die Nitrobenzoësäure und die Chlorbenzoësäure, weshalb man ihr wohl eine ähnliche rationelle Zusammensetzung zuschreiben muss. Wenn wir die Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure und Chlorbenzoësäure daher durch die Schreibweise:

$$\begin{matrix} HO.C_{14}H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\Big\}O_3 \qquad \begin{matrix} HO.C_{14}H_4 \\ Cl \end{matrix}\Big\}O_3$$

$$\begin{matrix} HO.C_{14}H_3 \\ 2NO_4 \end{matrix}\Big\}O_3 \qquad \begin{matrix} HO.C_{14}H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\Big\}O_3$$

versinnlichen, so könnte man entsprechend die Formel der Benzoëmilchsäure und Benzoglycolsäure

$$\begin{matrix} HO.C_{14}H_4 \\ C_6H_5O_4 \end{matrix}\Big\}O_3 \text{ und } \begin{matrix} HO.C_{14}H_4 \\ C_4H_3O_4 \end{matrix}\Big\}O_3,$$

schreiben.

Der Unterschied zwischen diesen Säuren und den von Gerhardt entdeckten Verbindungen von Benzoësäure mit Essigsäure und ähnlichen Säuren besteht darin, dass in letzteren der Wasserstoff des *Hydratwassers* durch ein organisches Radikal vertreten ist, während in der Benzoëmilchsäure ein Theil des Wasserstoffs in dem *Radikal* der Benzoësäure durch ein organisches Radikal ersetzt ist, wie es übersichtlich durch folgende Formeln dargestellt werden kann:

Benzoësäurehydrat.	Benzoëessigsäure.	Benzoëmilchsäure.
$C_{14}H_5O_3$	$C_{14}H_5O_3$	$C_{14}H_4(C_6H_5O_4)O_3$
HO	$C_4H_3O_2O$	HO

Das hypothetische Radikal *Lactyl* $C_6H_5O_4$, welches wir gestalt in der Benzoëmilchsäure annehmen, steht zu der Milchsäure (als einbasische Säure betrachtet) in demselben Verhältniss, wie Gerhardt's Acetyl $C_4H_3O_2$ zur Essigsäure, oder Liebig's Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ zur Benzoësäure.

Essigsäure.	Benzoësäure.	Milchsäure.
$C_5H_3O_2+O$	$C_{14}H_5O_2+O$	$C_6H_5O_4+O$
$H+O$	$H+O$	$H+O$

Die Zimmtsäure $HO.C_{18}H_7O_3$, welche zu der Benzoësäure in so naher Beziehung steht, lässt sich in entsprechender Weise als Acetylbenzoësäure betrachten, oder als Benzoësäure, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Acetyl C_4H_3 vertreten ist: $HO.C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}O_3$.

In der That wird diese Säure, wie Chiozza gezeigt hat, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und Essigsäure verwandelt. Im Falle diese Ansicht richtig ist, würde man die Zimmtsäure aus Chlorbenzoyl und Aldehyd ($C_{14}H_6O_2Cl+C_4H_4O_2=C_{18}H_8O_4+HCl$) darstellen zu können die Aussicht haben. Es versteht sich von selbst, dass das Verhältniss zwischen Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$ und Margarinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ und deren Homologen eine gleiche Deutung zulässt.

Die Bildung und Zersetzung der Benzoëmilchsäure und die Dampfdichte des Milchsäureäthers würden uns ohne Zweifel veranlassen, die Milchsäure als einbasische Säure zu betrachten, wenn nicht das übrige Verhalten der Milchsäure durchaus dem der zweibasischen Säuren entspräche. Um diese verschiedenen, einander scheinbar widersprechenden, Erscheinungen zu vereinigen, betrachte ich das Atom der Milchsäure aus zwei gleichen Gruppen zusammengesetzt, die unter gewissen Umständen sich trennen, unter anderen Bedingungen aber wieder zusammentreten:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_5.HO\\C_6H_5O_5.HO\end{matrix}\right\}=C_{12}H_{10}O_{10}.2HO.$$

Es ist wahrscheinlich, dass die Fleischmilchsäure die eine der in der gewöhnlichen Milchsäure enthaltenen Atomgruppen ist, so wie dass das Lactid und Lactamid gleichfalls nur die halbe Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten, wie die gewöhnliche Milchsäure, aus welcher sie entstanden sind.

LVII.

Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Langenschwalbach.

Von

Prof. Dr. **R. Fresenius.**

A. Physikalische Verhältnisse.

Von den Mineralquellen zu Langenschwalbach habe h die folgenden, als die wichtigsten und allein ange-andten, der Untersuchung unterworfen:

1) den Stahlbrunnen,
2) den Weinbrunnen,
3) den Paulinenbrunnen,
4) den Rosenbrunnen.

Diese Quellen sind sämmtlich gut gefasst und kommen Steinbassins zu Tage. Das Wasser derselben erscheint den Bassins farblos und klar, es ist im Weinbrunnen hr stark, im Stahlbrunnen stark, im Paulinenbrunnen emlich stark, im Rosenbrunnen dagegen fast nicht in wegung durch das der Quelle entströmende kohlensaure as. Füllt man eine weisse Flasche in den zuvor in Ruhe wesenen Quellen, so erscheint das Wasser ausserordent-h klar, und nur bei aufmerksamster Beobachtung lassen h in der Regel höchst geringe ocherfarbige Flöckchen kennen.

Das Wasser der Quellen zeigt im Glase starkes Perlen, halbgefüllter Flasche geschüttelt, entbindet es reichlich hlensäure, neben einer höchst geringen, aber doch durch n Geruch noch eben wahrnehmbaren, Spur Schwefel-asserstoff.

Der Geschmack der Wässer ist kühlend, erfrischend, ickelnd, weich, eisenartig. Der Eisengeschmack ist bei m Stahlbrunnen am stärksten.

Alle Quellen setzen in ihren Bassins und Abzugsröhren nen ocherfarbigen schlammigen Niederschlag in ziem-her Menge ab.

Die Temperatur der Quellen bestimmte ich:

1) am 8. Mai 1853 bei einer Luftwärme von 10° C.;
2) am 11. September 1853 bei 20° C. Lufttemperatur;
3) am 29. Juni 1854 bei 19° C. Lufttemperatur und 24. August 1854 bei 15° C. Lufttemperatur.

Die erhaltenen Resultate ergeben sich aus folgender Uebersicht.

	Stahlbr.		*Weinbr.*		*Paulinenbr.*		*Rosenbr.*	
	C.	R.	C.	R.	C.	R.	C.	R.
1)	9,2	7,36	9,75	7,8	9,3	7,44	9,2	7,36
2)	10,4	8,32	10,0	8,0	9,75	7,8	10,0	8,0
3)	9,5	7,60	9,6	7,68	—	—	—	—
4)	—	—	—	—	10,4	8,32	11,3	9,04

Aehnliche Abweichungen in verschiedenen Jahreszeiten fand Dr. Genth (die Nassauischen Heilquellen, Wiesbaden bei C. W. Kreidel, 1851, pag. 228) wie aus nachstehender Uebersicht hervorgeht.

Tag der Beobachtung.	Lufttemp.	Stahlbr.	Weinbr.	Paulinenbr.	Rosenbrunnen.
30. Nov. 1849	— 6° R.	7,75 R.	7,25 R.	8,0 R.	5,5 R.
21. Jan. 1850	—16° R.	7,75 R.	7,25 R.		
4. Juli 1850	+22° R.	8,25 R.	8,0 R.	8,0 R.	7,5 R.
2. Oct. 1850	+14° R.	8,25 R.	8,0 R.	8,0 R.	7,5 R.

Kästner giebt die Temperatur des Stahlbrunnens zu 8° R., die des Weinbrunnens zu 7,7° R., die des Paulinenbrunnens zu 8° R., die des Rosenbrunnens zu 6° R. an.

Bleibt das Wasser der Quellen in fast ganz angefüllten weissen Glasflaschen stehen, deren Stopfen von Zeit zu Zeit gelüftet werden, um das entbundene kohlensaure Gas entweichen zu lassen, so erscheint das Wasser schon nach kurzer Zeit nicht mehr ganz klar, sondern ein wenig weisslich opalisirend. Diese Erscheinung, bei *einer* Flasche oft erst später sichtbar, giebt sich sehr bald zu erkennen, wenn man durch mehrere hinter einander gestellte Flaschen hindurchsieht; sie rührt nach meiner Ansicht her vom ersten Angriff des atmosphärischen Sauerstoffs auf das *Wasser* und ist in der Ausscheidung äusserst geringer

puren von phosphorsaurem und kieselsaurem Eisenoxyd egründet.

Lässt man das Wasser längere Zeit in verstopften laschen stehen, in denen etwas Luft mit eingeschlossen t, so bildet sich in demselben ein ocherfarbiger Nieder-hlag. Derselbe bildet sich rascher beim Stehen des assers in offenen Gefässen und am raschesten beim ochen. Er erscheint aber, auf letztere Art erhalten, nicht ehr ocherfarben, sondern mehr oder weniger braun. Es ihrt dies daher, dass sich beim Stehen in der Flasche ur das Eisenoxydul als Oxydhydrat abscheidet, während eim Entweichen der Kohlensäure sich auch das Mangan-xydul, durch den Einfluss des Sauerstoffs der Luft zu xydhydrat umgewandelt, niederschlägt.

Eine ausführlichere Darlegung des Verhaltens des assers der verschiedenen Quellen beim Stehen an der uft, so wie beim Aufbewahren in nach verschiedener Art efüllten Krügen werde ich unten geben.

Das spec. Gewicht fand ich bei 15,5° C. also:

Stahlbrunnen	1,000638
Weinbrunnen	1,001510
Paulinenbrunnen	1,000684
Rosenbrunnen	1,000768

Kastner fand das spec. Gewicht bei dem

Stahlbrunnen zu	1,0008
Weinbrunnen „	1,0010
Paulinenbrunnen zu	1,0010

Meine Bestimmungen wurden in einem Fläschchen t langem, fein durchbohrtem Stöpsel gemacht, welches 9596 Grm. destillirtes Wasser fasste. Das verwandte hwalbacher Wasser war in grossen Flaschen transportirt rden. Die Bestimmung des spec. Gewichts geschah 24 nden nach der Füllung.

Was die Menge des Wassers betrifft, welche die ellen durchschnittlich liefern, so sind mir darüber von iten des Herzoglichen Finanzcollegiums folgende Mit-eilungen geworden:

Es liefert in 1 Stunde:

der Stahlbrunnen	420	Maas,
„ Weinbrunnen*)	2080	„
„ Paulinenbrunnen	300	„

Die Quantität der ausströmenden Kohlensäure ist bedeutend, so liefert der Stahlbrunnen in der Stunde etwa 90 Liter, der Weinbrunnen weit mehr, der Paulinenbrunnen weniger, der Rosenbrunnen fast keine. Das kohlensaure Gas ist so rein, dass es fast bis auf den letzten Rest von Kalilauge absorbirt wird. 33 C. C. liessen nur linsengrosse Blasen. Die Gase der verschiedenen Quellen verhalten sich in dieser Hinsicht fast gleich.

B. Chemische Untersuchung.

Ehe ich zur eigentlichen Analyse übergehe, mögen hier einige Angaben folgen, wie sich das frisch geschöpfte Wasser der verschiedenen Quellen zu Reagentien verhält.

Bei Zusatz von *Ammon* wird das Wasser

des Stahlbrunnens gelb gefärbt, wenig trüb,
„ Weinbrunnens weiss getrübt mit Stich in's Gelbliche,
„ Paulinenbrunnens gelb gefärbt, kaum trüb,
„ Rosenbrunnens gelb gefärbt, fast nicht trüb.

Oxalsaures Ammon erzeugt im Wasser

des Stahlbrunnens: mässigen Niederschlag,
„ Weinbrunnens: stärkeren Niederschlag,
„ Paulinenbrunnens: mässigen Niederschlag,
„ Rosenbrunnens: mässigen Niederschlag.

Durch *salpetersaures Silberoxyd* entsteht in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser aller vier Quellen nur ein etwas stärkeres oder geringeres Opalisiren.

Bei Zusatz von *Salzsäure* zeigt sich im Wasser aller Quellen Kohlensäureentwicklung.

Gallussäure lässt das Wasser aller Quellen anfangs unverändert, bald aber färbt sich das damit versetzte, na-

*) Einschliesslich der Nebenquellen, welche mit dem Abflusse des Trinkbrunnens zusammen in das die Bäder speisende Reservoir *fliessen.*

mentlich beim Schütteln und Umrühren, blauviolett, zuletzt bis zum Undurchsichtigen.

Gerbsäure zeigt ein ähnliches Verhalten. Die bei Einwirkung der Luft eintretende Färbung ist rothviolett.

Ferridcyankalium färbt das mit Salzsäure schwach angesäuerte Wasser stark blau, *Ferrocyankalium* dagegen nicht.

Essigsaures Bleioxyd bewirkt rein weisse Trübung.

Chlorbaryum erzeugt in den mit Salzsäure angesäuerten Wässern allmählich geringe Trübung.

Die *quantitative Analyse* des Wassers einer jeden Quelle wurde doppelt ausgeführt.

Das *Verfahren*, welches ich bei der Analyse anwandte, war das folgende:

1. Bestimmung des Chlors, des Eisenoxyduls, Manganoxyduls, des Kalks und der Magnesia.

Eine etwa 2000 Grm. Wasser fassende Flasche wurde gefüllt gewogen. Dann goss man das Wasser nach und nach in eine Porzellanschale und verdampfte es darin auf $^1/_5$. Die Flaschen wurden ausgespült und das Waschwasser mit eingedampft. Ob beim Ausspülen der Eisenoxyd-Niederschlag ganz aus den Flaschen kam oder nicht, war gleichgültig. Das so eingeengte Wasser wurde nunmehr durch ein mit etwas Salpetersäure und Wasser ausgewaschenes Filter gegossen, und der auf demselben bleibende Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgewaschen.

a) Das *Filtrat* säuerte man mit Salpetersäure an, versetzte mit salpetersaurem Silberoxyd, erhitzte und bestimmte das niedergefallene *Chlorsilber* nach üblicher Art. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Salzsäure von dem Silberüberschuss befreit, das Filtrat eingedampft und, um die darin enthaltenen Spuren von Kalk und Mangan, so wie die durch kohlensaures Natron nicht ausgefällte Magnesia nicht zu verlieren, mit der in b) zu erwähnenden Lösung vereinigt.

b) Den *Niederschlag* sammt dem in den Flaschen geblieben unlöslichen Rückstand löste man in Salzsäure,

vereinigte die Lösung mit der in a) genannten, vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit, verdampfte — zur Abscheidung der Kieselsäure — im Wasserbade zur Trockne, nahm den Rückstand mit etwas Salzsäure und Wasser auf und fällte die in einem Kolben befindliche Lösung, nach Zusatz von Ammon, mit gelbem Schwefelammonium. Nach gehörigem Absitzen wurde abfiltrirt. Den etwas ausgewaschenen Niederschlag löste man wieder in ganz wenig Salzsäure, erhitzte, fällte die Lösung wiederum mit Ammon und Schwefelammonium und filtrirte durch das erste Filter. Es geschah dies, um den Niederschlag des Schwefeleisens und Schwefelmangans ganz frei von Kalk zu erhalten.

Die vereinigten *Filtrate* wurden mit Salzsäure erhitzt und der Schwefel abfiltrirt; man fällte sodann den *Kalk* durch oxalsaures Ammon und im Filtrat die *Magnesia* durch phosphorsaures Natron.

Der *Niederschlag* wurde in Salzsäure gelöst, Chlorwasser im Ueberschuss zugefügt, dann Ammon. Nach längerem Stehen in der Wärme filtrirte man ab, wusch den Niederschlag aus, glühte und wog ihn. Da eine genaue Prüfung dieser Niederschläge zeigte, dass sie ausser Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd auch noch Spuren von Kieselsäure enthielten, so wurde in einem aliquoten Theile eines jeden Niederschlages zuerst das *Mangan* nach der Krieger-Bunsen'schen Methode, sodann in der das Eisen enthaltenden Lösung — nach Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul mittelst einer an einen Platindraht gegossenen Zinkkugel — das Eisen mit übermangansaurem Kali bestimmt.

Beim Stahlbrunnen und Weinbrunnen wandte ich auch folgende Methode der Eisen- und Manganbestimmung an. Das Wasser, welches in einer verschlossenen Flasche, mit etwas eingeschlossener Luft in Berührung, einige Wochen gestanden hatte, wurde filtrirt und der Rückstand ausgewaschen. Letzteren löste ich in Salzsäure, überzeugte mich in $^1/_{10}$ der Lösung, dass sie kein Mangan enthielt und bestimmte in den übrigen $^9/_{10}$ das Eisen nach Margueritte, die Flüssigkeit verdampfte ich zur Trockne, nahm den Rückstand mit Wasser auf und filtrirte den un-

löslichen, eisenfreien, von Mangan braun gefärbten Niederschlag ab. Der Theil, welcher fest an der Schale haftete, wurde in einigen Tropfen Salzsäure gelöst und durch kohlensaures Natron kochend gefällt. Der Niederschlag wurde im offenen Tiegel andauernd geglüht und gewogen. In einem aliquoten Theil des gleichförmig gemischten bestimmte ich sodann das darin als Oxyd enthaltene Mangan nach Krieger.

2. Bestimmung der Kieselsäure, der Schwefelsäure und der Alkalien.

Der Inhalt einer etwa 2000 Grm. Wasser fassenden Flasche wurde in einer Porzellanschale verdampft, die Flasche mit Salzsäure behandelt, um den abgesetzten Eisenniederschlag zu lösen, und die salzsaure Lösung ebenfalls in die Schale gebracht. Die hierdurch sauer gewordene Flüssigkeit brachte man — zuletzt in der Platinschale — im Wasserbade zur Trockne, befeuchtete mit Salzsäure, verdampfte nochmals zur Trockne, befeuchtete wiederum mit Salzsäure, setzte Wasser zu, erwärmte und filtrirte die ausgeschiedene *Kieselsäure* ab.

Die salzsaure Lösung fällte man — unter Vermeidung eines irgend erheblichen Ueberschusses — mit etwas Chlorbaryum und filtrirte den *schwefelsauren* Baryt ab.

Das Filtrat wurde im Wasserbade fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und so lange vorsichtig mit *reiner* Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirte. Nach dem Erhitzen filtrirte man, fällte die mit den Waschwässern vereinigte Lösung durch Ammon und kohlensaures Ammon, filtrirte und verdampfte das Filtrat in der Platinschale zur Trockne. Der Rückstand wurde gelinde geglüht, dann die darin enthaltene Spur Magnesia mit etwas Quecksilberoxyd, später ein kleiner Rest von Kalk und Baryt durch nochmalige Fällung mit Ammon und kohlensaurem Ammon abgeschieden. Das Filtrat verdampfte man schliesslich in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, glühte die Chloralkalimetalle gelinde und wog sie. Ihr Gewicht liess man erst dann als richtig gelten, wenn sie sich klar in Wasser

zu einer Flüssigkeit lösten, die durch Ammon und kohlensaures Ammon nicht getrübt wurde. Das Kali bestimmte man sodann nach sorgfältiger Entfernung der Ammonsalze mittelst ganz reinen Platinchlorids.

3. Die Nachweisung der in unbestimmbarer Menge vorhandenen Spuren anderweitiger Körper geschah genau nach den in meiner „Anleitung zur qualitativen Analyse", achte Auflage § 201 angegebenen Methoden.

I. Analyse des Stahlbrunnens.

A. Resultate.

1. 2611,45 Grm. Wasser lieferten Chlorsilber 0,0432 Grm., entsprechend *Chlor* 0,0106807 gleich 0,0040899 p/m.

2472,2 Grm. Wasser lieferten ferner Chlorsilber 0,0407 Grm., entsprechend *Chlor* 0,010062, gleich 0,0040703 „

Mittel: 0,0040801 p/m.

2. In dem von 2611,45 Grm. Wasser herrührenden Eisenoxydniederschlag wurde volumetrisch gefunden *Eisen* 0,076305 gleich 0,029218 p/m.

2262,5 Grm. Wasser lieferten durch volumetrische Prüfung des beim Stehen in etwas Luft enthaltender, fest verschlossener Flasche entstandenen, abfiltrirten, alles Eisen enthalhaltenden, in Salzsäure gelösten Niederschlags 0,029420 „

Mittel: 0,029319 p/m.

entsprechend 0,037696 Eisenoxydul.

Bei directer volumetrischer Prüfung an der Quelle wurde gefunden 0,03055, unter Berechnung des Einflusses, welchen die vorhandene Spur Schwefelwasserstoff auf die Chamäleonlösung ausübte, und unter Berücksichtigung des Umstandes, wieviel Chamäleonlösung erforderlich war, um eine der geprüften Mineralwassermenge gleiche Quantität destillirtes Wasser röthlich zu färben.

3. 2262,5 Grm. Wasser lieferten, nach Absetzung des Eisens filtrirt, durch Eindampfen des Wassers erhaltenen unlöslichen, lange und bei Luftzutritt geglühten Rückstand *0,3811 Grm.*; derselbe enthielt das Mangan als Oxyd. Bei

lumetrischer Prüfung setzte das aus 0,2612 Grm. desselben entwickelte Chlor Jod in Freiheit 0,02268 Grm., tsprechend Manganoxyd 0,01411. Dies giebt, berechnet f den ganzen Niederschlag 0,0206, gleich 0,01854 Mannoxydul, gleich 0,008197 p/m.

2472 Grm. Wasser lieferten Manganoxyloxyd enthaltenden Eisenoxydniederschlag 179 Grm, Das aus 0,1000 Grm. desselben twickelte Chlor entband Jod 0,02066, entrechend Manganoxyduloxyd 0,01865, gleich anganoxydul 0,01734. Dies giebt berechnet f den ganzen Niederschlag 0,02046 Mannoxydul, gleich 0,008277 „

Mittel: 0,008237 p/m.

4. 2611,45 Grm. Wasser lieferten kohlensauren Kalk 39669 gleich 0,222146 *Kalk*, gleich 0,085066 p/m.

2472,2 Grm. Wasser lieferten kohlenuren Kalk 0,38663, gleich 0,216513 *Kalk*, eich 0,087600 „

2272,5 Grm. Wasser lieferten kohlenuren Kalk 0,3471, gleich 0,194376 *Kalk*, eich 0,085530 „

Mittel: 0,086065 p/m.

5. 2611,45 Grm. Wasser lieferten pyrophosphorsaure agnesia 0,4788, gleich *Magnesia* 0,172061, eich 0,065886 p/m.

2472,2 Grm. Wasser lieferten pyrophosorsaure Magnesia 0,4593, gleich *Magnesia* 165054, gleich 0,066760 „

Mittel: 0,066323 p/m.

6. 2122,2 Grm. Wasser lieferten *Kieselsäure* 0,0663, gleich 0,031241 p/m.

2145,4 Grm. Wasser lieferten *Kieselsäure* 0707 Grm. gleich 0,032900 „

Mittel: 0,032070 p/m.

7. 2122,2 Grm. Wasser lieferten schwefelsauren Baryt 0362, enthaltend *Schwefelsäure* 0,012420, gleich 0,005852 p/m.

Uebertrag: 0,005852 p/m.

2145,4 Grm. Wasser lieferten schwefelsauren Baryt 0,0408 Grm. gleich *Schwefelsäure* 0,01399, gleich 0,006520 „

Mittel: 0,006186 p/m.

8. 2122,2 Grm. Wasser lieferten Chlornatrium + Chlorkalium 0,0695 Grm. gleich 0,032740 p/m.

2145,4 Grm. Wasser lieferten Chlornatrium + Chlorkalium 0,0693 Grm. gleich 0,032310 „

Mittel: 0,032520 p/m.

2122,2 Grm. Wasser lieferten Platin aus Kaliumplatinchlorid 0,009 Grm., entsprechend Chlorkalium 0,0068 Grm. gleich 0,003204 „

Rest: Chlornatrium 0,029316 p/m.

also *Kali* 0,002023 „

also *Natron* 0,015544 „

9. 220 Grm. Wasser lieferten, nach üblicher Art mit einer klaren Mischung von Chlorbaryum und Ammon zusammengebracht, 3,1617 Grm. Niederschlag.

1,1018 Grm. desselben, mit Boraxglas zusammengeschmolzen, ergaben *Kohlensäure* 0,2510, also enthalten die 3,1617 : 0,7208 Grm., gleich 3,27636 p/m.

220 Grm. lieferten ferner 3,2119 Grm. Niederschlag. In 1,052 wurde durch Boraxglas gefunden 0,244 Grm. *Kohlensäure*, also enthalten 3,2119 : 0,7449, gleich 3,38600 „

Mittel: 3,33118 p/m.

10. 1980 Grm. Wasser erforderten, an der Quelle mit Stärkekleister vermischt, und sofort mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzt, von welcher 1 C. C. 0,001 Grm. Jod enthielt, 1,7 C. C. gleich 0,0017 Grm. Jod, gleich 0,00023 *Schwefelwasserstoff*, gleich 0,000116 p/m.

11. 7030,2 Grm. Wasser hinterliessen, in einer mittelgrossen Porzellanschale verdampft, bei 100° getrockneten Rückstand 2,7100 Grm.

In der grossen Flasche war etwas Eisenoxyd geblieben; es wurde in Salzsäure gelöst

	Uebertrag:	2,7100 Grm.
ınd durch kohlensaures Ammon gefällt; es		
ıetrug	0,0762	„
	Summe: 2,7862	Grm.

gleich 0,3963 p/m.

12. Qualitativ nachgewiesen wurden ferner folgende Körper:

Phosphorsäure in deutlichen Spuren,
Borsäure in deutlichen aber geringen Spuren,
Organische Materien in sehr geringen Spuren.

Ferner liessen sich im Sinter nachweisen:

Baryt und Strontian, geringe Spuren,
Arsensäure, geringe Menge,
Kupferoxyd, sehr geringe Spuren,
Bleioxyd, höchst geringe Spuren.

Ob die beiden letzteren Metalloxyde wirklich aus dem Wasser, oder von Metallen der Leitung, stammen, wage ich nicht zu entscheiden.

B. Berechnung der Analyse.

a) Schwefelsaures Kali.

Kali ist vorhanden nach 8)	0,002023	p/m.
bindend Schwefelsäure	0,001723	„
zu schwefelsaurem Kali	0,003746	p/m.

b) Schwefelsaures Natron.

Schwefelsäure ist vorhanden nach 7)	0,006186	p/m.
davon ist gebunden an Kali	0,001723	„
Rest:	0,004463	p/m.
bindend Natron	0,003459	„
zu schwefelsaurem Natron	0,007922	p/m.

c) Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden nach 1)	0,004080	p/m.
bindend Natrium	0,002643	„
zu Chlornatrium	0,006723	p/m.

d) Kohlensaures Natron.

Natron ist vorhanden nach 8)	0,015544	p/m.
davon ist gebunden an Schwefelsäure	0,003459	„
Rest:	0,012085	p/m.

Uebertrag:	0,012085	p/m.
Das an Chlor gebundene Natrium entspricht	0,003562	„
Rest:	0,008523	p/m.
bindend Kohlensäure	0,006050	„
zu einfach kohlensaurem Natron	0,014573	p/m.

e) Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden nach 2)	0,037696	p/m.
bindend Kohlensäure	0,023037	„
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,060733	p/m.

f) Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist vorhanden nach 3)	0,008237	p/m.
bindend Kohlensäure	0,005090	„
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul	0,013327	p/m.

g) Kohlensaurer Kalk.

Kalk ist vorhanden nach 4)	0,086065	p/m.
bindend Kohlensäure	0,067622	„
zu einfach kohlensaurem Kalk	0,153687	p/m.

h) Kohlensaure Magnesia.

Magnesia ist vorhanden nach 5)	0,066323	p/m.
bindend Kohlensäure	0,072955	„
zu einfach kohlensaurer Magnesia	0,139278	p/m.

i) Kieselsäure.

Kieselsäure ist zugegen nach 6)	0,032070	p/m.

k) Freie Kohlensäure.

Kohlensäure ist im Ganzen zugegen nach 9)		3,331180	„
Davon ist gebunden (zu neutralen Salzen)			
an Natron	0,006050		
„ Eisenoxydul	0,023037		
„ Manganoxydul	0,005090		
„ Kalk	0,067622		
„ Magnesia	0,072955		
Summa:		0,174754	„
Rest:		3,156426	p/m.
Davon ist mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden		0,174754	„
Rest: wirklich freie Kohlensäure		2,981672	p/m.

l) Schwefelwasserstoff.

*Schwefel*wasserstoff ist vorhanden nach 10)	0,000116	p/m.

C. Zusammenstellung.

Stahlbrunnen enthält:

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
nsaures Natron	0,014573	0,111921
natrium	0,006723	0,051633
efelsaures Natron	0,007922	0,060841
„ Kali	0,003746	0,028769
nsaurer Kalk	0,153687	1,180316
nsaure Magnesia	0,139278	1,069655
nsaures Eisenoxydul	0,060733	0,466429
„ Manganoxydul	0,013327	0,102351
lsäure	0,032070	0,246298
ne der festen Bestandtheile:	0,432059	3,318213
nsäure, welche mit den Carnaten zu Bicarbonaten verden ist	0,174754	1,342111
nsäure, wirklich freie	2,981672	22,899241
efelwasserstoff	0,000116	0,000890
Summe aller. Bestandtheile:	3,588601	27,560455

n unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Phosphorsaures Natron, Spur.
Borsaures Natron, höchst geringe Spur.
Organische Materien, „ „ „

Betreff der nur im Sinter nachweisbaren Stoffe, he dessen Analyse.

e kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
elt kohlensaures Natron	0,020623	0,158385
natrium	0,006723	0,051633
efelsaures Natron	0,007922	0,060841
„ Kali	0,003746	0,028769
elt kohlensaurer Kalk	0,221309	1,699653
kohlensaure Magnesia	0,212233	1,629949
kohlensaures Eisenoxydul	0,083770	0,643354
„ Manganoxydul	0,018417	0,141442
Summe:	0,574743	4,414026

Uebertrag:	0,574743	4,414026
Kieselsäure	0,032070	0,246298
Kohlensäure, wirklich freie	2,981672	22,899241
Schwefelwasserstoff	0,000116	0,000890
Summe aller Bestandtheile:	3,588601	27,560455

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a.)

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die wirklich freie Kohlensäure:

In **1000** Grm. oder C. C. Wasser **1571** C. C. — Im Pfund gleich **32** Cub.-Zoll: **50,27** Cub.-Zoll.

b) Die sogenannte freie (die freie und halbgebundene) Kohlensäure:

In **1000** Grm. oder C. C. Wasser **1663** C. C. — Im Pfund gleich **32** C.-Z.: **53,21** C.-Z.

c) Das Schwefelwasserstoffgas:

In **1000** Grm. oder C. C. Wasser **0,0801** C. C. — Im Pfund **0,00256** C.-Z.

D. Vergleichung der Resultate meiner Analyse mit denen früherer Analysen.

Analysen des Stahlbrunnens sind früher ausgeführt worden von Ritter (siehe dessen Denkwürdigkeiten der Stadt Wiesbaden, Mainz bei Crass **1800**), Buchholz (**1808**), Gärtner, Kastner **1828** und **1839/40**. Zur Vergleichung der damals erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen meiner Analyse stelle ich die Quantitäten des Eisenoxyduls, Kalks, der Magnesia, des Chlors und des Gesammtrückstandes zusammen.

Ein Pfund Stahlbrunnenwasser, gleich **7680** Gran enthält in Granen:

	Fresenius. 1854.	Kastner. 1839.	Kastner. 1828.	Gärtner. ?	Ritter. 1800.
Eisenoxydul	0,2895	0,4631	0,4656	0,4968	0,2758
Kalk	0,6609	0,6213	0,7840	0,6940	0,3976
Magnesia	0,5092	0,8421	0,4190	0,2642	0,1848
Chlor	0,0313	0,3519	0,2068	0,1006	0,2054
Abdampfungsrückstand	3,0435		3,3900		2,3410

II. Analyse des Weinbrunnens.

A. Resultate.

1. 2394,4 Grm. Wasser lieferten Chlorsilber 0,0492 Grm., ntsprechend Chlor 0,012164, gleich 0,00508 p/m.

1926,4 Grm. Wasser lieferten ferner Chlorlber 0,0421 Grm., entsprechend Chlor 0,010408 leich 0,00540 „

Mittel: 0,00524 p/m.

2. In dem aus 2394,4 Grm. Wasser erhaltenen Eisenydniederschlag wurde volumetrisch gefunden Eisen 049386 gleich 0,020625 p/m.

1926,4 Grm. Wasser lieferten 0,038102 isen, gleich 0,019838 „

Mittel: 0,020231 p/m.

ıtsprechend Eisenoxydul 0,026011. Bei der volumetrihen Bestimmung an der Quelle wurde gefunden (siehe e Bemerkungen bei dem Stahlbrunnen) 0,02160 p/m. Eisen.

3. 2028,0 Grm. Wasser, aus welchem durch Einwirkung r Luft alles Eisen niedergeschlagen war, lieferten Manıoxyd enthaltenden kohlensauren Kalk etc. (s. oben Behreibung der Methoden) 0,9966 Grm.

a) 0,6120 Grm. dieses Niederschlages setzten, nach Krieger's Methode behandelt, Jod in Freiheit 0,0087, somit hätten die 0,9966 Grm. in Freiheit gesetzt 0,0142

b) 0,3852 Grm. setzten Jod in Freiheit 0,0059, somit hätten die 0,9966 Grm. in Freiheit gesetzt 0,0152

Mittel: 0,0147

ıtsprechend 0,00824 Manganoxydul gleich 0,004063 p/m.

4. 2394,4 Grm. Wasser lieferten 0,9462 Grm. kohlenuren Kalk, gleich 0,52987 Kalk, gleich 0,22129 p/m.

1926,4 Grm. Wasser lieferten 0,7696 m. kohlensauren Kalk, gleich 0,43097 Kalk, eich 0,22370 „

Mittel: 0,222495 p/m

5. 2394,4 Grm. Wasser lieferten pyrophosphorsaure Magnesia 1,2942 Grm. gleich 0,46508 Grm. Magnesia gleich 0,19423 p/m.

1926,4 Grm. Wasser lieferten pyrophosphorsaure Magnesia 0,9862, gleich 0,354408 Magnesia, gleich 0,18397 „

Mittel: 0,18910 p/m.

6. 1911,5 Grm. Wasser lieferten Kieselsäure 0,0912, gleich 0,047711 p/m.

2252,3 Grm. Wasser lieferten Kieselsäure 0,1020 Grm. gleich 0,045290 „

Mittel: 0,046500 p/m.

7. 1911,5 Grm. Wasser lieferten schwefelsauren Baryt 0,0382, enthaltend Schwefelsäure 0,013106, gleich 0,006856 „

2252,3 Grm. Wasser lieferten schwefelsauren Baryt 0,0459, enthaltend Schwefelsäure 0,015747, gleich 0,006991 „

Mittel: 0,006923 p/m.

8. 1911,5 Grm. Wasser lieferten Chlornatrium + Chlorkalium 0,3975, gleich 0,20795 p/m.

2252,3 Grm. Wasser lieferten ferner 0,4838 Grm. gleich 0,21480 „

Mittel: 0,211375 p/m.

Die vereinigten Chloralkalimetalle beider Analysen lieferten Platin aus Kaliumplatinchlorid 0,0357 Grm., entsprechend Chlorkalium 0,0266, gleich 0,006388 „

Rest: Chlornatrium 0,204987 p/m.

Somit Natron 0,108689
„ Kali 0,004035

9. 220 Grm. Wasser lieferten, mit Chlorbaryum und Ammon gefällt, gelinde geglühten Niederschlag 3,5687 Grm. — 0,5930 desselben lieferten, mit Boraxglas geglüht, Kohlensäure 0,1300, d. i. berechnet auf den ganzen Niederschlag 0,7992 oder 3,632730 p/m.

220 Grm. lieferten ferner 3,486 Grm. gelinde geglühten Niederschlag, und davon

Uebertrag: 3,632730 p/m.
Grm. 0,1220 Grm. Kohlensäure, d. i.
n ganzen Niederschlag 0,8100 gleich 3,68182 „
Mittel: 3,657275 p/m.

. Die Prüfung auf Schwefelwasserstoff gab genau
›e Resultat wie beim Stahlbrunnen.

. 6809,5 Grm. Wasser lieferten bei 100° getrockneten
and 7,24 Grm.
der Flasche blieb Eisenoxyd etc. (siehe
'unnen) 0,1514 „
Summe: 7,3914 Grm.

1,085 p/m.

. In Betreff der nur qualitativ nachweisbaren Be-
ıeile siehe Stahlbrunnen.

B. Berechnung der Analyse.

a) Schwefelsaures Kali.

t vorhanden nach 8)		0,004035
l Schwefelsäure		0,003434
wefelsaurem Kali		0,007469

b) Schwefelsaures Natron.

elsäure ist vorhanden nach 7)		0,006923
ist gebunden an Kali		0,003434
	Rest	0,003489
l Natron		0,002704
wefelsaurem Natron		0,006193

c) Chlornatrium.

st vorhanden nach 1)		0,005240
l Natrium		0,003395
›rnatrium		0,008630

d) Kohlensaures Natron.

ist vorhanden nach 8)		0,108689
ist gebunden an Schwefelsäure		0,002704
	Rest	0,105985
ı Chlor gebundene Natrium entspricht		0,004576
	Rest	0,101409
l Kohlensäure		0,071968
ach kohlensaurem Natron		0,173377

e) Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden nach 2)	0,026011
bindend Kohlensäure	0,015895
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,041906

f) Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist zugegen nach 3)	0,004063
bindend Kohlensäure	0,002511
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul	0,006574

g) Kohlensaurer Kalk.

Kalk ist zugegen nach 4)	0,222495
bindend Kohlensäure	0,174817
zu einfach kohlensaurem Kalk	0,397312

h) Kohlensaure Magnesia.

Magnesia ist zugegen nach 5)	0,189100
bindend Kohlensäure	0,208010
zu einfach kohlensaurer Magnesia	0,397110

i) Kieselsäure.

Kieselsäure ist zugegen nach 6)	0,046500

k) Freie Kohlensäure.

Kohlensäure ist zugegen nach 9)		3,657275
Davon ist gebunden (zu neutralen Salzen)		
an Natron	0,071978	
„ Eisenoxydul	0,015895	
„ Manganoxydul	0,002511	
„ Kalk	0,174817	
„ Magnesia	0,208010	
Summe		0,473202
Rest		3,184073
Davon ist mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden		0,473201
Rest: wirklich freie Kohlensäure		2,710873

l) Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff ist vorhanden nach 10)	0,000116

C. *Zusammenstellung.*

Der Weinbrunnen enthält:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
lensaures Natron	0,173377	1,331535
rnatrium	0,008630	0,066279
wefelsaures Natron	0,006193	0,047562
„ Kali	0,007469	0,057362
lensaurer Kalk	0,397312	3,051356
lensaure Magnesia	0,397110	3,049805
lensaures Eisenoxydul	0,041906	0,321838
„ Manganoxydul	0,006574	0,050488
elsäure	0,046500	0,357120
Summe der festen Bestandtheile	1,085071	8,333345
lensäure, welche mit den Carbo- n zu Bicarbonaten verbunden ist	0,473201	3,634184
lensäure, wirklich freie	2,710873	20,819505
wefelwasserstoff	0,000116	0,000890
Summe aller Bestandtheile	4,269261	32,787924

. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Phosphorsaures Natron, Spur.
Borsaures Natron, höchst geringe Spur.
Organische Materien, höchst geringe Spur.

In Betreff der nur im Sinter nachweisbaren Stoffe, e unten.

) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
pelt kohlensaures Natron	0,245345	1,884250
rnatrium	0,008630	0,066279
wefelsaures Natron	0,006193	0,047562
„ Kali	0,007469	0,057362
pelt kohlensaurer Kalk	0,572129	4,393951
, kohlensaure Magnesia	0,605120	4,647321
Summe:	1,444886	11,096725

Uebertrag:	1,444886	11,096725
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,057801	0,443912
„ „ Manganoxydul	0,009085	0,069772
Kieselsäure	0,046500	0,357120
Summe der festen Bestandtheile	1,558272	11,967529
Kohlensäure, wirklich freie	2,710873	20,819505
Schwefelwasserstoff	0,000116	0,000890
Summe aller Bestandtheile	4,269261	32,787924

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a.).

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a. Die wirklich freie Kohlensäure:

In **1000** Grm. oder C. C. Wasser **1427,4** C. C. — Im Pfund gleich **32** Cub.-Z.: **45,6** Cub.-Z.

b. Die sogenannte freie (die freie und halbgebundene) Kohlensäure:

In **1000** Grm. oder C. C. Wasser **1676** C. C. — Im Pfund gleich **32** Cub.-Z.: **53,63** Cub.-Z.

c. Das Schwefelwasserstoffgas:

In **1000** Grm. oder C. C. Wasser **0,0801** C. C. — Im Pfund **0,00256** Cub.-Z.

D. Vergleichung der neuen Analyse des Weinbrunnens mit früheren, in Bezug auf einige der wesentlichsten Bestandtheile.

1 Pfund Wasser gleich **7680** Gran enthält Grane:

	Fresenius. 1854.	Kastner. 1839—40.	Kastner. 1828.	Rube. ?	Ritter. 1800
Eisenoxydul	0,1998	0,6029	0,5182	0,5714	0,4137
Kalk	1,7088	1,2514	1,1816	1,1167	1,2940
Magnesia	1,4515	1,8482	1,4881	2,1060	0,4167
Chlor	0,0402	0,2983	0,1123	0,3044	0,9657
Abdampfungsrückstand	8,3328		5,8000		6,6700

III. Analyse des Paulinenbrunnens.

A. Resultate.

1. 2229,65 Grm. Wasser lieferten Chlorsilber 0,0374 Grm. gleich Chlor 0,00924, gleich 0,00414 p/m.

2532,75 Grm. Wasser lieferten Chlorsilber 0,0397 Grm., gleich Chlor 0,00981, gleich 0,00387 „

Mittel: 0,004005 p/m.

2. In dem aus 2229,65 Grm. Wasser erhaltenen, Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd enthaltenden, Niederschlag wurde volumetrisch gefunden *Eisen* 0,053109, gleich 0,023820 p/m.

2532,75 Grm. lieferten *Eisen* 0,059416 gleich 0,023457 „

Mittel: 0,023638 p/m.

gleich 0,030392 p/m. Eisenoxydul.

3. Der aus 2229,65 Grm. Wasser erhaltene, Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd enthaltende, Niederschlag lieferte, volumetrisch geprüft, 0,01261 Grm. Manganoxydul, gleich 0,005655 p/m.

2532,75 Grm. Wasser lieferten ferner 0,01269 Grm. Manganoxydul, gleich 0,005010 „

Mittel: 0,005332 p/m.

4. 2229,65 Grm. Wasser lieferten kohlensauren Kalk 0,3340 entsprechend 0,18704 Kalk, gleich 0,083885 p/m.

2532,75 Grm. Wasser lieferten 0,3787 kohlensauren Kalk, gleich 0,212072 Kalk, gleich 0,083730 „

Mittel: 0,083807 p/m.

5. 2229,65 Grm. Wasser lieferten pyrophosphorsaure Magnesia 0,3267, gleich Magnesia 0,117403, gleich 0,052655 p/m.

2532,75 Grm. lieferten pyrophosphorsaure Magnesia 0,3741, gleich 0,134436 Magnesia gleich 0,053078 „

Mittel: 0,052866 p/m.

6. 2106,1 Grm. Wasser lieferten Kieselsäure 0,0550, gleich 0,026114 p/m.

Uebertrag: 0,026114 p/m.
2227,6 Grm. lieferten 0,0577, gleich 0,025902 „
Mittel: 0,026008 p.m.

7. 2106,1 Grm. Wasser lieferten schwefelsauren Baryt 0,0333 Grm. gleich 0,01142 Grm. Schwefelsäure, gleich 0,005422 p/m.
2227,6 Grm. lieferten 0,0353, gleich 0,012111 Schwefelsäure, gleich 0,005436 „
Mittel: 0,005429 p/m.

8. 2106,1 Grm. Wasser lieferten Chlornatrium + Chlorkalium 0,0614, gleich 0,029150 p/m.
2227,6 Grm. lieferten 0,0640, gleich 0,028730 „
Mittel: 0,028940 p/m.

Die vereinigten Chloralkalimetalle beider Analysen lieferten Platin aus Kaliumplatinchlorid 0,020, entsprechend Chlorkalium 0,01507, gleich 0,003478 „
Rest: Chlornatrium 0,025462 p/m.
Somit Natron 0,013500 „
„ Kali 0,002197 „

9. 220 Grm. Wasser lieferten, mit Chlorbaryum und Ammon zusammengebracht, gelinde geglühten Niederschlag 2,6332 Grm. 0,5794 Grm. desselben lieferten, mit Boraxglas geschmolzen, 0,1287 Grm., d. i. berechnet auf den ganzen Niederschlag 0,5849 Grm. gleich 2,65900
220 Grm. lieferten ferner 2,652 Grm. Niederschlag. 0,5404 desselben gaben Kohlensäure 0,1207, somit enthält der ganze Niederschlag 0,5923, gleich 2,69230
Mittel: 2,67565

10. Die Prüfung auf Schwefelwasserstoff gab genau dasselbe Resultat, wie beim Stahlbrunnen.

11. 7172 Grm. Wasser hinterliessen bei 100° getrockneten Rückstand 2,25 Grm.
Hierzu kommt das Eisenoxyd, welches sich in der Flasche niedergeschlagen hatte, mit 0,1977 „
Summe: 2,4477 Grm.

gleich 0,34130 p/m.

12. In Betreff der nur qualitativ nachweisbaren Bedtheile siehe Stahlbrunnen.

B. Berechnung der Analyse.

a) Schwefelsaures Kali.

Kali ist vorhanden nach 8)	0,002197
bindend Schwefelsäure	0,001872
zu schwefelsaurem Kali	0,004069

b) Schwefelsaures Natron.

Schwefelsäure ist vorhanden nach 7)	0,005429
Davon ist gebunden an Kali	0,001872
Rest:	0,003557
bindend Natron	0,002756
zu schwefelsaurem Natron	0,006313

c) Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden nach 1)	0,004005
bindend Natrium	0,002600
zu Chlornatrium	0,006605

d) Kohlensaures Natron.

Natron ist vorhanden nach 8)	0,013500
Davon ist gebunden an Schwefelsäure	0,002756
Rest:	0,010744
Das an Chlor gebundene Natrium entspricht	0,003505
Rest:	0,007239
bindend Kohlensäure	0,005138
zu einfach kohlensaurem Natron	0,012377

e) Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden nach 2)	0,030392
bindend Kohlensäure	0,018574
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,048966

f) Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist vorhanden nach 3)	0,005332
bindend Kohlensäure	0,003295
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul	0,008627

g) Kohlensaurer Kalk.

Kalk ist vorhanden nach 4)	0,083807
bindend Kohlensäure	0,065848
zu einfach kohlensaurem Kalk	0,149655

h) Kohlensaure Magnesia.

Magnesia ist vorhanden nach 5)		0,052866
bindend Kohlensäure		0,058153
zu einfach kohlensaurer Magnesia		0,111019

i) Kieselsäure.

Kieselsäure ist zugegen nach 6)		0,026008

k) Freie Kohlensäure.

Kohlensäure ist im Ganzen zugegen nach 9)		2,675650
Davon ist gebunden (zu neutralen Salzen)		
an Natron	0,005138	
„ Eisenoxydul	0,018574	
„ Manganoxydul	0,003295	
„ Kalk	0,065848	
„ Magnesia	0,058153	
Summe		0,151008
Rest:		2,524642
Davon ist mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden		0,151008
Rest: wirklich freie Kohlensäure		2,373634

l) Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff ist vorhanden nach 10)	0,000116

C. Zusammenstellung.

Der Paulinenbrunnen enthält:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
Kohlensaures Natron	0,012377	0,095055
Chlornatrium	0,006605	0,050727
Schwefelsaures Natron	0,006313	0,048484
„ Kali	0,004069	0,031250
Kohlensaurer Kalk	0,149655	1,149350
Kohlensaure Magnesia	0,111019	0,852626
Kohlensaures Eisenoxydul	0,048966	0,376059
„ Manganoxydul	0,008627	0,066255
Kieselsäure	0,026008	0,199741
Summe der festen Bestandtheile:	0,373639	2,869547

Uebertrag:	3,373639	2,869547
Kohlensäure, welche mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,151008	1,159742
Kohlensäure, wirklich freie	2,373634	18,229509
Schwefelwasserstoff	0,000116	0,000890
Summe aller Bestandtheile:	2,898397	22,259688

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Phosphorsaures Natron, geringe Spur,
Borsaures Natron, sehr geringe Spur,
Organische Materien, „ „ „

In Betreff der nur im Sinter nachweisbaren Substanzen siehe unten.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
Doppelt kohlensaures Natron	0,017515	0,134515
Chlornatrium	0,006605	0,050727
Schwefelsaures Natron	0,006313	0,048484
„ Kali	0,004069	0,031250
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,215503	1,655063
„ kohlensaure Magnesia	0,169172	1,299241
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,067540	0,518707
„ „ Manganoxydul	0,011922	0,091561
Kieselsäure	0,026008	0,199741
Summe der festen Bestandtheile:	0,524647	4,029289
Kohlensäure, wirklich freie	2,373634	18,229509
Schwefelwasserstoff	0,000116	0,000890
Summe aller Bestandtheile:	2,898397	22,259688

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a.).

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die wirklich freie Kohlensäure:

In 1000 Grm. oder C. C. Wasser 1251 C. C. — Im Pfund gleich 32 Cub.-Zoll 40,0 Cub.-Zoll.

b) Die sogenannte freie (die freie und halbgebundene) Kohlensäure:

In 1000 Grm. oder C. C. Wasser 1331 C. C. — Im Pfund gleich 32 Cub.-Zoll 42,6 Cub.-Zoll.

c) Das Schwefelwasserstoffgas.

In 1000 Grm. oder C. C. Wasser 0,0801 C. C. — Im Pfund gleich 32 Cub.-Zoll 0,00256 Cub.-Zoll.

D. Vergleichung der neuen Analyse des Paulinenbrunnens mit früheren, in Bezug auf einige der wesentlichsten Bestandtheile.

1 Pfund Wasser gleich 7680 Gran enthält Grane:

	Fresenius. 1854.	Kastner. 1839—40.	1829.
Eisenoxydul	0,2334	0,4057	0,4034
Kalk	0,6436	1,4874	1,6548
Magnesia	0.4060	1,3118	1,3095
Chlor	0,0307	0,1663	0,0187
Abdampfungsrückstand	2,6211		5,8400

IV. Analyse des Rosenbrunnens.

A. Resultate.

1. Bestimmung des Chlors.

834,65 Grm. Wasser lieferten Chlorsilber 0,0168 Grm, gleich 0,00415 Chlor, gleich 0,004990 p/m.

2. Bestimmung des Eisenoxyduls.

In dem aus 1762,4 Grm. Wasser erhaltenen, Eisenoxyd + Manganoxyduloxyd enthaltenden, Niederschlag wurde volumetrisch gefunden Eisen 0,03714, entsprechend 0,021073 p/m.

2299,8 Grm. Wasser lieferten Eisen 0,04744 Grm., entsprechend 0,020620 „

Mittel: 0,020847 p/m.

entsprechend Eisenoxydul 0,026803.

3. Bestimmung des Manganoxyduls.

In dem aus 1762 Grm. Wasser erhaltenen, Eisenoxyd + Manganoxyduloxyd enthaltenden, Niederschlag wurde volumetrisch gefunden 0,008765 Grm. Manganoxydul, gleich 0,004974 p/m.

2299,8 Grm. Wasser lieferten ferner Manganoxydul 0,011438, gleich 0,004973 „

Mittel: 0,004973 p/m.

4. Bestimmung des Kalks.

1762,4 Grm. Wasser lieferten kohlensauren Kalk 0,3544 Grm., gleich Kalk 0,198464, gleich 0,112610 p/m.

2299,8 Grm. lieferten 0,4631 Grm. kohlensauren Kalk, gleich Kalk 0,259336, gleich 0,112760 „

Mittel: 0,112685 p/m.

5. Bestimmung der Magnesia.

1762,4 Grm. lieferten pyrophosphorsaure Magnesia 0,3124 Grm., gleich 0,112264 Grm. Magnesia, gleich 0,063699 p/m.

2299,8 Grm. lieferten pyrophosphorsaure Magnesia 0,3985 Grm., gleich 0,1432049 Magnesia, gleich 0,062270 „

Mittel: 0,062985 p/m.

6. Bestimmung der Kieselsäure.

1628,7 Grm. lieferten Kieselsäure 0,0452, gleich 0,027750 p/m.

2136,4 Grm. lieferten Kieselsäure 0,0584, gleich 0,027340 „

Mittel: 0,027545 p/m.

7. Bestimmung der Schwefelsäure.

1628,7 Grm. lieferten schwefelsauren Baryt 0,0303, gleich Schwefelsäure 0,010395, gleich 0,006383 p/m.

2136,4 Grm. lieferten schwefelsauren Baryt 0,0367 Grm., gleich Schwefelsäure 0,012591 Grm., gleich 0,005894 „

Mittel: 0,006138 p/m

8. Bestimmung des Kalis und Natrons.

1628,7 Grm. lieferten Chlorkalium + Chlornatrium 0,0534, gleich 0,03279 p/m.

2136,4 Grm. lieferten 0,0693, gleich 0,03244 „

Mittel: 0,032615 p/m.

Die vereinigten Chloralkalimetalle lieferten Platin aus Kaliumplatinchlorid 0,0148 Grm., entsprechend Chlorkalium 0,01115 Grm., gleich 0,002965 „

Rest: Chlornatrium 0,029650 p/m.

Somit Natron 0,015721

„ Kali 0,001873

9. Bestimmung der Kohlensäure.

220 Grm. Wasser lieferten gelinde geglühten Barytniederschlag 2,6795. — 0,6414 Grm. desselben lieferten Kohlensäure 0,1410, das ist, berechnet auf den ganzen Niederschlag, 0,5890, entsprechend 2,677474 p/m.

220 Grm. lieferten ferner gelinde geglühten Barytniederschlag 2,6229. — 0,2665 davon gaben Kohlensäure 0,0587; 2,6229 somit 0,5778, gleich 2,626400 „

Mittel: 2,651937 p/m.

10. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Die Prüfung auf Schwefelwasserstoff gab genau dasselbe Resultat wie beim Stahlbrunnen.

11. Bestimmung des Abdampfungsrückstandes.

957,3 Grm. Wasser hinterliessen bei 100° getrockneten Rückstand 0,3818 Grm.

Hierzu kommt das Eisenoxyd, welches sich in der Flasche niedergeschlagen hatte, mit 0,0276 „

Summe: 0,4094 Grm.

gleich 0,427661 p/m.

12. In Betreff der nur qualitativ nachweisbaren Bestandtheile siehe Stahlbrunnen.

B. Berechnung der Analyse.

a) Schwefelsaures Kali.

Kali ist vorhanden nach 8)		0,001873
bindend Schwefelsäure		0,001594
zu schwefelsaurem Kali		0,003467

b) Schwefelsaures Natron.

Schwefelsäure ist vorhanden nach 7)		0,006138
Davon ist gebunden an Kali		0,001594
	Rest:	0,004544
bindend Natron		0,003522
zu schwefelsaurem Natron		0,008066

c) Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden nach 1)	0,004990
bindend Natrium	0,003233
zu Chlornatrium	0,008223

d) Kohlensaures Natron.

ı. ist vorhanden nach 8)		0,015721
ı ist gebunden an Schwefelsäure		0,003522
	Rest:	0,012199
ı Chlor gebundene Natrium entspricht Natron		0,004358
	Rest:	0,007841
rd Kohlensäure		0,005565
ıfach kohlensaurem Natron		0,013406

e) Kohlensaures Eisenoxydul.

›xydul ist vorhanden nach 2)	0,026803
ıd Kohlensäure	0,016379
ıfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,043182

f) Kohlensaures Manganoxydul.

ıanoxydul ist vorhanden nach 3)	0,004973
ıd Kohlensäure	0,003073
ıfach kohlensaurem Manganoxydul	0,008046

g) Kohlensaurer Kalk.

ist zugegen nach 4)	0,112685
ıd Kohlensäure	0,088538
ıfach kohlensaurem Kalk	0,201223

h) Kohlensaure Magnesia.

›sia ist zugegen nach 5)	0,062985
ıd Kohlensäure	0,069283
ıfach kohlensaurer Magnesia	0,132268

i) Kieselsäure.

säure ist zugegen nach 6)	0,027545

k) Freie Kohlensäure.

nsäure ist im Ganzen zugegen nach 9)		2,651937
ist gebunden (zu neutralen Salzen)		
an Natron	0,005565	
„ Eisenoxydul	0,016379	
„ Manganoxydul	0,003073	
„ Kalk	0,088538	
„ Magnesia	0,069283	
Summe:		0,182838
	Rest:	2,469099

Uebertrag:	2,469099
Davon ist mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden	0,182838
Rest: wirklich freie Kohlensäure	2,286261

l) Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff ist vorhanden nach 10)	0,000116

C. Zusammenstellung.

Der Rosenbrunnen enthält:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
Kohlensaures Natron	0,013406	0,102958
Chlornatrium	0,008223	0,063153
Schwefelsaures Natron	0,008066	0,061947
„ Kali	0,003467	0,026627
Kohlensaurer Kalk	0,201223	1,545392
Kohlensaure Magnesia	0,132268	1,015818
Kohlensaures Eisenoxydul	0,043182	0,331638
„ Manganoxydul	0,008046	0,061793
Kieselsäure	0,027545	0,211545
Summe der festen Bestandtheile:	0,445426	3,420871
Kohlensäure, welche mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,182838	1,404196
Kohlensäure, wirklich freie	2,286261	17,558484
Schwefelwasserstoff	0,000116	0,000891
Summe aller Bestandtheile:	2,914641	22,384442

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Phosphorsaures Natron, geringe Spur,
Borsaures Natron, sehr geringe Spur,
Organische Materien, „ „ „

In Betreff der nur im Sinter nachweisbaren Bestandtheile siehe unten.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
Doppelt kohlensaures Natron	0,018971	0,145697
Chlornatrium	0,008223	0,063153
Schwefelsaures Natron	0,008066	0,061947
„ Kali	0,003467	0,026627
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,289761	2,225365
„ kohlensaure Magnesia	0,201551	1,547911
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,059561	0,457428
„ „ Manganoxydul	0,011119	0,085394
Kieselsäure	0,027545	0,211545
Summe der festen Bestandtheile:	0,628264	4,825067
Kohlensäure, wirklich freie	2,286261	17,558484
Schwefelwasserstoff	0,000116	0,000890
Summe aller Bestandtheile:	2,914641	22,384441

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a.).

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die wirklich freie Kohlensäure:

In 1000 C. C. Wasser 1205 C. C. — Im Pfund gleich 12 Cub.-Z. 38,5 Cub.-Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:

In 1000 C. C. Wasser 1301 C. C. — Im Pfund gleich 12 Cub.-Z. 41,63 Cub.-Z.

c) Das Schwefelwasserstoffgas:

In 1000 C. C. Wasser 0,0801 C. C. — Im Pfund gleich 12 Cub.-Z. 0,00256 Cub.-Z.

D. Vergleichung der neuen Analyse des Rosenbrunnens mit früheren, in Bezug auf einige der wesentlichsten Bestandtheile.

1 Pfund Wasser gleich 7680 Gran enthält Grane:

	Fresenius. 1854.	Kastner. 1829.
Eisenoxydul	0,2058	0,5648
Kalk	0,8655	1,6520
Magnesia	0,4838	0,4666
Chlor	0,0384	0,1942
Abdampfungsrückstand	3,2844	5,1000

C. Vergleichende Uebersicht der vier untersuchten Schwalbacher Quellen.

Gehalt in Granen im Pfund gleich 7680 Gran.

	Stahlbr.	Weinbr.	Paulinenbr.	Rosenbr.
Temperatur	9,2—10,4° C.	9,6—10° C.	9,3—10,4° C.	9,2—11,3° C.
Specifisches Gewicht bei 15° C.	1,000638	1,001510	1,000684	1,000768
Doppelt kohlensaures Natron	0,158385	1,884250	0,134515	0,145697
Chlornatrium	0,051633	0,066279	0,050727	0,063153
Schwefelsaures Natron	0,060841	0,047562	0,048484	0,061947
„ Kali	0,028769	0,057362	0,031250	0,026627
Doppelt kohlensaurer Kalk	1,699653	4,393951	1,655063	2,225365
„ kohlensaure Magnesia	1,629949	4,647321	1,299241	1,547911
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,643354	0,443912	0,518707	0,457428
„ „ Manganoxydul	0,141442	0,069772	0,091561	0,085394
Kieselsäure	0,246298	0,357120	0,199741	0,211545
Phosphorsaures Natron	Spur	Spur	Spur	Spur
Borsaures Natron	Höchst ger. Sp.	Höchst ger. Sp.	Höchst ger. Sp.	Höchst ger. Sp.
Organische Materien	Höchst ger. Sp.	Höchst ger. Sp.	Höchst ger. Sp.	Höchst ger. Sp.
Summe der festen Bestandtheile:	4,660324	11,967529	4,029289	4,825067
Wirklich freie Kohlensäure	22,899241	20,819505	18,229509	17,558484
Schwefelwasserstoff	0,000890	0,000890	0,000890	0,000890
Summe aller Bestandtheile*):	27,560455	32,787924	22,259688	22,384441

*) In Betreff der nur im Sinter nachweisbaren Bestandtheile siehe unten.

D. Versuche, betreffend die Veränderung des Wassers bei Luftzutritt.

Den 24. August 1854 füllte ich vier grosse weisse, mit Glasstopfen verschliessbare Flaschen, von denen jede etwa 7 Liter fasste, mit dem Wasser der vier untersuchten Quellen.

Am Anfange ganz klar, zeigte schon nach fünf bis zehn Minuten das Wasser in den Flaschen, deren Stopfen anfangs öfters gelüftet wurden, um der entbundenen Kohlensäure einen Ausgang zu verschaffen, ein geringes Opalisiren. Bei der mit Stahlbrunnenwasser gefüllten Flasche unterblieb das Lüften.

Am 25. August war das Wasser des Stahlbrunnens noch klar, das des Weinbrunnens, Paulinenbrunnens und Rosenbrunnens zeigte schwache weissliche Trübung. Am Boden der Flaschen, welche das Wasser der beiden letzteren Quellen enthielten, zeigte sich ein wenig Niederschlag, seiner ganzen Gestaltung nach herrührend von suspendirt gewesenen feinen Flöckchen.

Die Flaschen blieben von jetzt an, ohne Stopfen, nur mit etwas Papier bedeckt, ruhig stehen.

Den 26. August (24 Stunden nach dem Abnehmen der Stopfen) zeigte sich das Wasser aller Flaschen milchig trübe, alle Flaschen enthielten einen etwas gelblichen Niederschlag. Es wurden nun mit einer Saugpipette 250 C. C. Wasser aus jeder Flasche genommen und mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali geprüft auf ihren Gehalt an noch aufgelöstem Eisenoxydul.

Den 28. August (36 Stunden nach den vorigen Versuchen).

Das Wasser aller Flaschen erschien mehr gelblich, trübe, mit ziemlich starkem Ocherabsatz. Der Niederschlag im Stahlbrunnenwasser zeigte eine etwas dunklere Farbe als die übrigen Niederschläge.

Die Prüfung des Eisengehaltes geschah wie am 26. August.

Den 29. August (24 Stunden nach den vorigen Versuchen). Aussehen des Wassers nicht wesentlich geändert.

Den 31. Aug. — Starker Ocherabsatz in allen Flaschen, Flüssigkeit gelbtrübe.

Den 1. September. — Aussehen der Wasser nicht wesentlich geändert.

Den 2. September. — Die Niederschläge erscheinen dunkler, die Wasser fangen an klar zu werden, erscheinen schwach gelblich gefärbt.

In der folgenden Tabelle stelle ich die Resultate der an den verschiedenen Tagen vorgenommenen Eisenbestimmungen zusammen.

	Stahlbr.	Weinbr.	Paulinenbr.	Rosenbr.
Das frische Wasser der Quellen enthält in 1000 Th. gelöstes Eisenoxydul	0,037696	0,026011	0,030392	0,026803
Gehalt an gelöstem Eisenoxydul, nachdem die Luft (in der oben beschriebenen Weise) eingewirkt hatte.				
1 Tg. = 24 Stund.	0,03305	0,02205	0,02776	0,02448
2½ „ = 60 „	0,02372	0,01456	0,02072	0,01932
3½ „ = 84 „	0,02004	0,01372	0,01980	0,01672
5½ „ =132 „	0,01508	0,00808	0,01184	0,01100
6½ „ =156 „	0,01100	0,00396	0,01104	0,00224
7½ „ =180 „	0,00808	0,00184	0,00348	0,00000

Die Erklärung der beobachteten Erscheinungen ist nicht schwierig. Das Wasser enthält anfangs alles Eisen als Oxydul gelöst. Sobald die Luft beginnt einzuwirken, fängt ihr Sauerstoff an, sich mit dem Eisenoxydul zu Eisenoxyd zu verbinden. Die erst entstehenden Portionen desselben schlagen sich in Verbindung mit Phosphorsäure und Kieselsäure nieder, daher der Niederschlag, welcher sich ganz am Anfange ausscheidet, weiss erscheint; erst später wird derselbe gelblich und zuletzt ocherfarben, sobald nämlich das Eisenoxyd anfängt, sich als Oxydhydrat niederzuschlagen. Bei dem grossen Reichthum freier Kohlensäure genügt deren Menge längere Zeit, um die an und für sich unlöslichen kohlensauren Salze des Manganoxyduls, des Kalks und der Magnesia in Auflösung zu erhalten; es gesellen sich daher dem Eisenocher nur unbedeutende Quantitäten der letzteren bei, wie sich aus der Untersuchung der in den Quellenleitungen abgesetzten Ocher am deutlichsten ersehen lässt.

Für die Praxis ergiebt sich aus den mitgetheilten Re-
ltaten der Schluss, dass das Wasser in den die Bäder
eisenden Reservoirs schlechterdings nicht lange mit der
ıft in Berührung sein darf, wenn das Eisenoxydul gelöst
eiben soll.

Von den Untersuchungen, welche ich mit dem Wasser
ır Reservoirs und Bäder angestellt habe, führe ich hier
ır die auf, welche sich auf das Wasser des Weinbrunnens
ziehen, da dieses bei weitem die meisten Bäder speist.
ie Leitung des Stahlbrunnens soll verbessert werden.)

Das frische Wasser des Weinbrunnens enthält gelöstes Eisenoxydul 0,0260 p/m.
Das Wasser des Reservoirs enthielt 0,0207 „
Das Wasser in den Badewannen, zum Gebrauche auf 26° R. erwärmt*), enthielt 0,0176 „

Somit enthielt das Wasser in den Reservoirs noch
) p. C., in den Bädern noch 68 p. C. des ursprünglich
rhandenen gelösten Eisenoxyduls.

Versuche, betreffend die Methoden, das Wasser der Schwalbacher Quellen so zu füllen, dass es sich unverändert erhält, d. h. namentlich, dass sein Eisenoxydul möglichst vollständig gelöst bleibt.

Wird ein fehlerfreier Krug durch Eintauchen an der
ıelle mit einem oder dem andern der Schwalbacher
asser ganz voll gefüllt, und alsdann so viel Wasser
raus entfernt, als erforderlich, um den Kork fest ein-
ıiben zu können, ohne den Krug zu zersprengen, wird
dlich der Krug sorgfältig verkorkt, verbunden und ver-
cht wie gewöhnlich, so enthält das Wasser nach 2 bis
Wochen in der Regel gar kein gelöstes Eisenoxydul
ehr, wie man dadurch am leichtesten nachweisen kann,
ss man dem mit etwas Salzsäure vermischten Wasser
oder 3 Tropfen einer ganz verdünnten Lösung von
ermangansaurem Kali zusetzt, wodurch es sogleich röth-

*) Die Erwärmung geschieht mittelst Dampfs auf sehr zweckmässige Art.

liche Färbung annimmt; alles Eisen findet sich vielmehr in Gestalt eines ocherfarbigen Niederschlags an der Wandung und dem Boden des Kruges abgesetzt. Dabei perlt das Wasser stark und verräth hierdurch, wie durch seinen erfrischenden Geschmack seinen Reichthum an freier Kohlensäure.

Dies Verhalten kann, nach dem früher Mitgetheilten, kaum mehr auffallend erscheinen; denn es ist uns ja bekannt geworden, dass das Niederfallen des Eisens ganz und gar unabhängig ist von dem Entweichen der Kohlensäure, dass es vielmehr einzig und allein herrührt von der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs.

Die Luft, welche im Kruge enthalten ist, kommt, während sie aus demselben dringt, mit dem einströmenden Wasser in vielfache Berührung, es kann also nicht fehlen, dass hierbei ein Theil derselben von dem Wasser absorbirt wird. Hierzu kommt die an der Krugwandung fester anhaftende Luftschicht, welche sich bald auch in dem eingedrungenen Wasser löst, und endlich noch die Luft, welche in den wasserleeren Raum eindringt, der zum Behufe des Verstopfens oben erzeugt werden muss.

Da nun ein ganzer Krug etwa 1200 C. C. fasst, folglich — bei Stahlbrunnen — 0,045 Grm. Eisenoxydul enthält, und da diese 0,005 Grm. Sauerstoff, folglich 0,022 Grm. atmosphärische Luft erfordern, um in Oxyd überzugehen, so bedarf es im Ganzen der Einwirkung von nur 17 C. C. (oder etwa $^2/_3$ Cub.-Zoll) Luft auf das Wasser, um alles Eisenoxydul als Oxyd niederzuschlagen. Man ersieht aus dieser Rechnung, dass die oben mitgetheilte Thatsache sich sehr leicht in der angegebenen Art erklären lässt.

Füllt man den Krug, wie zuvor angegeben, leitet aber, ehe man den Stopfen aufsetzt, kurze Zeit einen ziemlich raschen Strom von kohlensaurem Gas in den Krug, so dass die in dem oberen wasserleeren Raum enthaltene Luft durch Kohlensäure ersetzt wird, so hat man die *eine* Art der schädlichen Lufteinwirkung ausgeschlossen. Die *andere* lässt sich ausschliessen, indem man den Krug erst mit kohlensaurem Gas füllt, bevor man ihn in der Quelle *mit* Wasser füllt, denn alsdann glucken durch das ein-

strömende Wasser nicht Luft-, sondern Kohlensäureblasen, auch haftet alsdann an der Krugwandung keine Luft-, sondern eine Kohlensäureschicht.

Nachdem ich den Einfluss dieser beiden Abänderungen studirt und gefunden hatte, dass jede auf die Erhaltung des Wassers günstig wirkt, ohne aber den beabsichtigten Zweck ganz erreichen zu lassen, verband ich beide mit einander und gelangte so zu der recht befriedigenden Füllungsmethode, welche vom Herzoglichen Finanzministerium angenommen und seit der Mitte des vergangenen Sommers ausgeführt worden ist.

Das höchst einfache Verfahren erfordert:

1) einen Trichter von Blech von etwa 1 Fuss Durchmesser, welcher oben in ein dreieckiges Rohr ausläuft. An diesem befinden sich drei kleine Querstangen 2 Zoll vom oberen Rande, bestimmt die aufzusetzenden Krüge zu tragen. Dieser Trichter wird über die Oeffnung gestülpt, aus welcher Gas und Wasser in das Quellenbassin strömen; sein Rohr ist so lang, dass dessen oberes Ende noch einige Zoll unter dem Wasserspiegel steht.

2) Einen Apparat zur Entbindung von reinem kohlensauren Gas, oder einen Gasometer, in dem das der Quelle entströmende aufgefangen wird. Der Apparat, welcher in Schwalbach angewandt wird, ist derselbe, welchen ich zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs construirt und empfohlen habe*); die Kohlensäure wird aus Marmor durch Salzsäure entwickelt und in einem Kolben gewaschen, welcher eine Auflösung von kohlensaurem Natron enthält.

Die Operation des Füllens wird also ausgeführt:

Die ganz reinen fehlerfreien Krüge werden nahe am Abfluss in das geräumige Quellenbassin gehalten, bis sie sich so weit gefüllt haben, dass sie untersinken; dann stellt man sie auf den ebenen Boden des Bassins und lässt sie sich vollends füllen. Hierbei werden sie in der Quelle so weit fortgeschoben, dass sie ein zweiter Arbeiter, welcher die Füllung mit Gas zu besorgen hat, rechts von dem

*) Siehe meine Anleitung zur quantitativen Analyse, 3te Auflage, pag. 77.

Trichter greifen kann. Dieser zweite Arbeiter nimmt nun einen mit Wasser gefüllten Krug und stülpt ihn, indem er die Mündung nie aus dem Wasser bringt, über das Rohr des Trichters. Es strömt jetzt die Kohlensäure rasch ein und in etwa $^3/_4$ Minuten ist der Krug voll. Der Arbeiter stülpt jetzt einen zweiten Krug über den Gastrichter und hält mittlerweile den ersten links von dem Trichter unter Wasser, bis er untersinkt, dann stellt er ihn auf den Boden und lässt ihn vollends sich füllen. Sobald der Krug gefüllt ist, ergreift ihn der erste Arbeiter (welchen das anfängliche Füllen der Krüge, da er viele auf einmal in die Quelle bringt, nur wenig beschäftigt), verdrängt mit einem geeigneten Holze die nöthige Menge Wasser, bringt die Mündung des von der Waschflasche des Kohlensäureapparates kommenden vulkanisirten Kautschukschlauches in die Mündung des Kruges, öffnet den Hahn des Apparates einige Sekunden und setzt, während noch aus dem Schlauch Kohlensäure ausströmt, den vorher zurecht gelegten, wohl passenden Kork auf, welcher sodann mittelst des Hammers eingetrieben wird. Diese Operation kann mit Ruhe beendigt werden, bevor der folgende Krug gefüllt ist. Man ersieht, dass somit in einer Stunde durch die zwei Arbeiter genau eben so viel Krüge fertig gefüllt werden können, als man in dieser Zeit überhaupt mit dem Gas der Quelle füllen kann.

Es lag vorläufig noch kein Grund vor, dieses einfache Verfahren abzuändern. Zum letzten Auffüllen der Kohlensäure und zum Verkorken würde man sich natürlich auch eines Apparates von ähnlicher Construction bedienen können, wie man sie beim Verkorken künstlich bereiteter moussirender Getränke (Sodawasser etc.) allgemein anwendet.

Betrachten wir nun, welche Resultate die Versuche geliefert haben, die ich im Auftrage des Hzgl. Nassauischen Finanzcollegiums mit so gefülltem Wasser angestellt habe.

Am 10. Juli 1854 füllte ich 9 Krüge, theils ganze, theils halbe, nach der neuen und 9 nach der alten Methode, d. h. auf ganz gewöhnliche Art, mit Stahlbrunnenwasser. Die *Krüge* wurden liegend in meinem kühlen Keller aufbewahrt.

a. Versuche, angestellt am 17. *August* 1854, *somit nach* 29 *Tagen.*

Man öffnete einige Krüge, nahm aus denselben je 400 C.C. heraus, versetzte mit Salzsäure und prüfte direct mit einer ganz verdünnten, in Betreff ihres Wirkungswerthes genau bekannten, Lösung von übermangansaurem Kali.

	Gelöstes Eisenoxydul, das in der Quelle enthaltene gleich 100 gesetzt:
Wasser nach alter Art gefüllt:	
Erster Krug (ganzer)	0,0 p. C.
Zweiter Krug (halber)	6,5 „
Wasser nach neuer Art gefüllt:	
Erster Krug (ganzer)	76,0 „
Zweiter Krug (halber)	83,3 „

b. Versuche, angestellt am 25. *September* 1854, *somit nach* 69 *Tagen.*

Wasser nach alter Art gefüllt:	
Erster Krug (ganzer)	0,0 p. C.
Zweiter Krug (halber)	8,0 „
Wasser nach neuer Art gefüllt:	
Erster Krug (halber)	100,0 „
Zweiter Krug (ganzer)	93,0 „

c. Versuche, angestellt am 28. *November* 1854, *somit nach* 132 *Tagen.*

Wasser nach alter Art gefüllt:	
Erster Krug (halber)	0,0 p. C.
Zweiter Krug (ganzer)	16,0 „
Wasser nach neuer Art gefüllt:	
Erster Krug (ganzer)	80,0 „
Zweiter Krug (ganzer)	99,6 „

Aus diesen Resultaten ergiebt sich:

1) dass das nach neuer Art gefüllte Wasser sich, je nach der Sorgfalt, mit der die Operation ausgeführt wurde, und je nach der Güte des Krugs und des Verschlusses entweder ganz unverändert erhält, oder doch nur einen kleinen Theil seines Eisens (höchstens $^1/_4$) als Ocher ab-

setzt, — während das nach alter Art gefüllte schon nach wenigen Wochen kein oder fast kein Eisen mehr gelöst enthält; —

2) dass der Gehalt des gelösten Eisenoxyduls mit der Dauer des Aufbewahrens nicht mehr abnimmt. Sobald die bei nicht völlig gut ausgeführter Operation noch im Krug vorhandene kleine Luftmenge ihren Sauerstoff abgegeben und eine ihm äquivalente Menge Eisenoxydul oxydirt und niedergeschlagen hat, hört jede Veränderung auf.

F. Untersuchung des Ochers, welcher sich aus den Schwalbacher Quellen absetzt.

Ich habe bereits oben erwähnt, dass sich in den Abflussröhren der sämmtlichen Schwalbacher Quellen ein ziemlich reichlicher Niederschlag absetzt. Derselbe erscheint als ein ocherrother Schlamm und trocknet zu einer lockeren bräunlich rothen Masse ein. Er besteht bei allen Quellen im Wesentlichen aus Eisenoxydhydrat, dem kleine Mengen von phosphorsaurem, grössere von kieselsaurem und höchst geringe von arseniksaurem Eisenoxyd beigemengt sind. Ausserdem enthält der Ocher kleine Mengen von kohlensaurem Manganoxydul und Manganoxydhydrat, von kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, von ausgeschiedener Kieselsäure, von organischen Materien, sowie höchst geringe Spuren von kohlensaurem Baryt und Strontian, von Kupferoxyd und von Bleioxyd. Dem Ocher mechanisch beigemengt ist eine grössere Menge von Sand und Thon. Ob die Spuren von Kupferoxyd und Bleioxyd, welche der Ocher enthält, wirklich dem Wasser der Quellen entstammen, oder ob sie von Metallröhren etc. ihren Ursprung haben, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden.

Um die Verhältnisse genauer darzustellen, füge ich die Resultate der quantitativen Analyse bei, welcher der Ocher des Stahlbrunnens unterworfen worden ist.

Derselbe enthält bei 100° C. getrocknet:

Eisenoxyd	60,06	p. C.
Manganoxyd	0,29	„
Phosphorsäure	1,04	„
Arseniksäure	0,0137	„
Kieselsäure und unlöslichen Rückstand (Sand, mit etwas Thon)	23,10	„
Wasser	13,20	„
Kalk, Magnesia, Baryt, Strontian, Kupferoxyd, Bleioxyd, Kohlensäure und organische Materien	2,2963	„
	100,0000	p. C.

Die Zusammensetzung auch dieser Absätze lehrt, dass sie fast nur der oxydirenden Einwirkung der Luft ihre Entstehung verdanken.

G. Schlussbemerkungen.

1. Von den vier untersuchten Quellen stimmen der Stahlbrunnen, Paulinenbrunnen und Rosenbrunnen in ihren Bestandtheilen fast ganz überein; der Stahlbrunnen ist der reichste an Eisenoxydul und Kohlensäure, der Rosenbrunnen enthält etwas mehr doppelt kohlensauren Kalk, der Paulinenbrunnen etwas weniger doppelt kohlensaure Magnesia als die andern. Im Ganzen aber sind diese Abweichungen unbedeutend, so dass man von chemischem Standpunkte aus diese drei Mineralwässer als nahezu gleichwirkend betrachten muss. Es erscheint mir daher am räthlichsten, von dieser Gruppe nur oder hauptsächlich das Stahlbrunnenwasser zur Versendung zu bringen, da es jedenfalls das gehaltreichste ist. Der Charakter dieser Gruppe liegt in dem grossen Reichthum an Kohlensäure, so wie in dem relativ sehr bedeutenden an Eisenoxydul, wie auch an Manganoxydul. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia sind in ziemlicher Menge vorhanden, während Chlormetalle, schwefelsaure Salze und Alkalien auffallend zurücktreten.

2. Der *Weinbrunnen* unterscheidet sich von den drei übrigen Quellen namentlich durch die viel bedeutendere Menge von doppelt kohlensaurem Kalk und doppelt kohlensaurer Magnesia, so wie auch von doppelt kohlensaurem Natron. Vielleicht geht derselbe aus der in der Tiefe

stattfindenden Vereinigung von zwei verschiedenen Mineralquellen hervor, welche beide sehr kohlensäurereich sind, und von denen die eine in ihrer Zusammensetzung dem Stahlbrunnen nahe steht, während die andere doppelt kohlensaures Natron und namentlich doppelt kohlensaure alkalische Erden enthält.

3. Im Hinblicke auf die Entstehung der Quellen mache ich darauf aufmerksam, dass in allen mit der Menge des kohlensauren Eisenoxyduls auch die des kohlensauren Manganoxyduls steigt, so wie dass aus der Vergleichung der Verhältnisse, in denen der kohlensaure Kalk zu der kohlensauren Magnesia steht, hervorgeht, dass der Stahlbrunnen und Weinbrunnen eine etwas grössere, der Paulinen- und Rosenbrunnen eine etwas kleinere Menge Magnesia enthalten, als dem Verhältnisse entspricht, in welchem Kalk und Magnesia im Dolomite enthalten sind.

4. Der eingetrocknete und erhärtete Ocher der Schwalbacher Wässer stellt einen ochrigen Brauneisenstein dar. Das Verhältniss des Sauerstoffs im Eisenoxyd zu dem im Wasser ist wie 18 : 11,7, und wenn man das nicht an Wasser, sondern an Phosphorsäure und Kieselsäure gebundene Eisenoxyd von der Gesammtmenge abziehen würde, jedenfalls 18 : 12 oder 3 : 2, es entspricht somit der Formel $Fe_2O_3,2HO$, welches Hydrat bekanntlich auch einzelne Brauneisensteine (z. B. der nelkenbraune von Raschau, Breithaupt) darstellen.

5. Wenn man die Resultate der vorliegenden Analysen mit den früheren vergleicht, so kann man fast nicht umhin, zu glauben, die Quellen müssten im Laufe der Zeit ärmer an aufgelöstem Eisenoxydul geworden sein. Ich bin dessenungeachtet der Ansicht, dass dies, wenigstens bei dem Stahl-, Paulinen- und Rosenbrunnen, deren Fassung seit längerer Zeit unverändert blieb, nicht der Fall ist. Ich erkläre mir vielmehr die früher gefundenen höheren Eisengehalte einfach aus der Methode der Analyse und spreche es als meine feste Ueberzeugung aus, dass die früheren Analytiker die höheren Eisengehalte nur dadurch erhalten haben, dass sie das Mangan und die Kieselsäure nicht gehörig von Eisenoxyd trennten, sondern deren grössten

Theil sammt diesem wogen und als Eisenoxyd in Rechnung brachten.

Diese Ansicht ist nicht aus der Luft gegriffen, sondern lässt sich beweisen.

Kastner fand z. B. bei seiner letzten Analyse im Pfund Stahlbrunnenwasser:

Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	
1,0292000 =	0,51460 Eisenoxyd
Dopp. kohlensaures Manganoxydul	
0,0002765 =	0,00014 Manganoxydul
Kieselsäure und Thonerde	0,00007
Summe	0,51481

Ich fand:

Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	
0,643354 =	0,32179 Eisenoxyd
Dopp. kohlensaures Manganoxydul	
0,141442 =	0,06297 Manganoxydul
Kieselerde	0,24652
Summe	0,63128

Somit beträgt bei meiner Analyse die Summe noch mehr als bei der Kastner'schen, und es kann mit Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass der nicht mit dem Eisenoxyd niedergefallene Theil der Kieselsäure 1828 mit dem Kalk und 1839 mit der Magnesia zusammen gewogen und als solche berechnet worden ist; vergleiche die unter I. D. gegebene Zusammenstellung. Aehnliche Bewandtniss dürfte es auch mit manchem andern Stahlwasser haben, daher ich eine Vergleichung der Schwalbacher Quellen mit anderen Stahlquellen unterlassen habe, um nicht unrichtige Vorstellungen zu erwecken.

6. Die Bestimmung des im Wasser enthaltenen Eisenoxyduls, durch directe Prüfung des mit Salzsäure versetzten Wassers mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, giebt bei vorsichtiger Ausführung Resultate, welche mit denen der genauen Analyse so nahe übereinstimmen, dass man sich dieser Methode zur Prüfung des Wassers in den Reservoirs, in den Bädern und in den Krügen mit Zuversicht bedienen kann.

7. Die Quantität der freien Kohlensäure, welche die Schwalbacher Quellen und namentlich der Stahl- und Weinbrunnen enthalten, ist so bedeutend, dass es nur *ganz* wenige Quellen giebt, von denen sie in diesem Punkte übertroffen werden.

8. Die Quantität der Arsensäure in den Schwalbacher Quellen ist eine ungewöhnlich geringe. Während der Ocher des Emser Kesselbrunnens 0,1189 p. C. und der abgeschlämmte (kalkarme) des Wiesbadener Kochbrunnens 1,736 p. C. enthält, zeigt der des Stahlbrunnens nur 0,0137 p. C.

9. Es ist mit Bestimmtheit erwiesen, dass die Schwalbacher Wässer, bei ihrem Durchgange durch die Reservoirs und ihrer Erwärmung in den Badewannen (soferne alles zweckmässig eingerichtet ist und sachgemäss ausgeführt wird) nur wenig von ihrem Eisengehalte verlieren, und dass sie sich, richtig gefüllt, ganz oder fast ganz unverändert erhalten. Sie eignen sich daher vorzüglich wie zu Bädern, so auch zur weitesten Versendung.

LVIII.

Ueber die Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd und der Talkerde.

Von

R. Richter in Freiberg.

Die bis jetzt bekannten Methoden der Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde sind, wie bekannt, nichts weniger als ganz sichere. Wenn auch die Trennung beider mit reinem, von organischen Substanzen freiem Kali, am besten nach Wöhler's Methode bereitet, vollständig geschieht, so wird doch selten der Fall eintreten, dass das zu trennende Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde nicht noch geringe Mengen von Manganoxyd, welches nicht

ganz unlöslich in kaustischem Kali ist, und vorzüglich von Kalkerde und Talkerde enthält. In diesem Falle wird stets bei Behandlung mit kaustischem Kali, Thonerde bei dem Eisenoxyd zurückbleiben und diese Menge ist um so grösser, je mehr der Niederschlag Kalkerde und Talkerde enthielt. Man glaube nicht, dass es gelingt, Eisenoxyd und Thonerde von Kalkerde und Talkerde mit doppelt kohlensaurem Natron vollständig zu trennen, stets wird der entstandene Niederschlag noch Kalkerde und Talkerde enthalten.

Um in diesem Falle eine vollständige Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde zu bewerkstelligen, schlage ich folgenden einfachen Weg ein.

Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde, gemengt mit Manganoxyd, Kalkerde und Talkerde, wird nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet und dann vom Filtrum in einen tarirten Platintiegel gebracht. Nach starkem Glühen unter Luftzutritt wird der Niederschlag gewogen. Hierzu setzt man dann, ohne das Gemenge vorher zu pulvern, mindestens das zehnfache Gewicht von entwässertem kohlensauren Natron, bedeckt den Tiegel am besten mit einem concaven Deckel und erhitzt das Gemenge so lange über der Plattner'schen Spinne, bis keine Zersetzung des kohlensauren Natrons mehr bemerkt wird, was mindestens $^3/_4$ Stunden Zeit erfordert. Das Schmelzen über einer gewöhnlichen Lampe mit doppeltem Luftzug bewirkt eine nur unvollständige Zersetzung.

Durch Schmelzen des Niederschlages mit kohlensaurem Natron hat sich in Wasser lösliches Thonerde-Natron und mangansaures Natron und unlösliches Eisenoxyd, kohlensaure Kalkerde und kohlensaure Talkerde gebildet.

Man bringt die geschmolzene Masse aus dem Platintiegel am besten in eine Silber- oder Platinschale, übergiesst dieselbe mit einer geringen Menge von reinem kaustischen Kali, um die zersetzende Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf das gebildete Natron-Aluminat zu verhindern, fügt dann Wasser hinzu und erhitzt so lange, bis eine vollständige Extraction erfolgt ist. Ist die Lösung

von entstandenem mangansauren Natron grün gefärbt, so setzt man nach dem Erhitzen einige Tropfen Alkohol hinzu, wodurch es unter Abscheidung von Manganoxydhydrat zersetzt wird. Das ausgeschiedene Eisenoxyd, welches noch gemengt ist mit Manganoxydhydrat, kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurer Talkerde wird abfiltrirt und ausgewaschen, was anfangs am besten mit kalihaltigem Wasser geschieht.

Das auf dem Filtrum Zurückgebliebene wird in Salzsäure gelöst, unter Zusatz von etwas Alkohol erhitzt, um alles Manganoxyd zu reduciren, der Lösung wenig Schwefelsäure hinzugefügt und mit Ammoniak neutralisirt. Fügt man hierzu dann, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, neutrales essigsaures Ammoniak und erhitzt zum Kochen, so scheidet sich ein basisches Eisenoxydsalz aus, während essigsaures Manganoxydul, essigsaure Kalkerde und essigsaure Talkerde in Lösung bleiben.

Die Flüssigkeit wird heiss filtrirt und der gebliebene Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird zu der Hauptmenge gefügt, welche das Mangan, die Kalkerde und die Talkerde enthielt.

Die Lösung des Natron-Aluminates und des überschüssig zugesetzten kohlensauren Natron in Wasser wird mit Salzsäure schwach übersättigt und hieraus dann die Thonerde durch Schwefelammonium ausgefällt.

Bei nachheriger Ausfällung des Mangan hüte man sich, dasselbe aus *ammoniakalischer* Lösung durch Schwefelammonium auszufällen, sondern thue dies stets aus neutraler oder schwach saurer Lösung, weil im ersteren Falle die Ausfällung eine nur unvollkommene ist.

Will man zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde das eben beschriebene Verfahren anwenden, so kann man auch die unangenehme Behandlung mit doppelt kohlensaurem Natron ganz weglassen, und man verfährt dann, z. B. bei Silikaten, folgendermassen.

Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salmiak versetzt und hierzu dann Ammoniak in sehr geringem Ueberschuss hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag wird nach mehrmaligem Auswaschen in Salzsäure

gelöst und die Lösung zur Trockniss abgedampft, um die geringe Menge in Lösung gebliebener Kieselerde dadurch abzuscheiden. Die trockne Masse wird mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedene Kieselerde abfiltrirt. Das Filtrat wird abermals mit Salmiak und einem geringen Ueberschuss an Ammoniak versetzt und das ausgeschiedene Eisenoxyd und Thonerde, welche noch Kalkerde, Talkerde und Manganoxyd enthalten, abfiltrirt und sorgfältig ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Gemenge geglüht und gewogen und dann auf angegebene Weise getrennt.

Zur Prüfung dieser Methode wurden folgende Gewichtsmengen verwendet:

Eisenoxyd	= 0,142	Grm.
Thonerde	= 0,335	„
Schwefels. Magnesia	= 0,013	„

Das Gemenge wurde in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und dann, wie oben angegeben, behandelt. Es wurden folgende Gewichtsmengen erhalten:

Eisenoxyd	= 0,141	Grm.
Thonerde	= 0,337	„
Schwefels. Magnesia	= 0,011	„

LIX.

Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Baryterde vermittelst kohlensaurer Alkalien.

Von

H. Rose.

(Aus den Ber. d. Berl. Akademie.)

Der Verf. zeigt, dass bei der gewöhnlichen Temperatur die schwefelsaure Baryterde fast gar nicht durch die Lösungen kohlensaurer Alkalien zerlegt werde, und nur

durch sehr langes Stehen, besonders während des Sommers, eine ausserordentlich geringe Zersetzung stattfinde. Lösungen zweifach-kohlensaurer Alkalien verhalten sich ebenso. Durchs Kochen findet bekanntlich eine Zersetzung statt. Der Verf. widerlegt die allgemein angenommene Meinung, dass durch keine Menge von angewandtem kohlensauren Alkali die schwefelsaure Baryterde auf nassem Wege vollständig zerlegt werden könne, zeigt aber, dass allerdings die Menge des kohlensauren Alkalis sehr bedeutend sein muss, um auf nassem Wege eine vollständige Zersetzung zu bewirken, denn es gehören nicht weniger als 15 Atome von beiden kohlensauren Alkalien dazu, um ein Atom von schwefelsaurer Baryterde zu zerlegen. Wird 1 Atomgewicht der schwefelsauren Baryterde mit einem Atomgewicht einer Lösung von kohlensaurem Alkali gekocht, so werden durch kohlensaures Kali ungefähr von 9 Atomgewichten der schwefelsauren Baryterde, und durch kohlensaures Natron von 11 Atomgewichten derselben nur eins zersetzt.

Es ist die Anwesenheit des erzeugten schwefelsauren Alkalis, wodurch die Zersetzung der schwefelsauren Baryterde durch kohlensaures Alkali erschwert und verhindert wird. —

Hat man schwefelsaure Baryterde mit der Lösung von kohlensaurem Alkali gekocht, die Flüssigkeit vom Rückstand abgegossen und letzteren von neuem mit einer Lösung des kohlensauren Alkalis behandelt, so findet, besonders wenn man dies noch ein Mal wiederholt, eine vollständige Zersetzung statt. Wenn man ferner schwefelsaure Baryterde mit einer Lösung von kohlensaurem und von schwefelsaurem Alkali kocht, welche gleiche Gewichtstheile beider Salze enthält, so bleibt sie unverändert.

Der Verf. zeigt in der Abhandlung durch Versuche, dass hierbei noch andere Verwandtschaften ausser der der schwefelsauren Baryterde zum schwefelsauren Alkali zugleich thätig sind, namentlich die des schwefelsauren Alkalis zum kohlensauren, die der kohlensauren Baryterde zum kohlensauren Alkali, und selbst zur schwefelsauren

Baryterde, und endlich der Einfluss des Wassers, das auf die entsprechenden Doppelverbindungen zersetzend einwirkt.

Umgekehrt wird kohlensaure Baryterde durch eine Lösung von schwefelsaurem Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur in schwefelsaure Baryterde verwandelt, und es wird in der Abhandlung nachgewiesen, auf welche Weise und unter welchen Verhältnissen die Umwandlung der schwefelsauren Baryterde durch kohlensaure Alkalien in kohlensaure Baryterde, und die der kohlensauren Baryterde durch schwefelsaure Alkalien in schwefelsaure vollständig vor sich geht.

Wird schwefelsaure Baryterde mit kohlensaurem Alkali geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so kann schon durch weniger vom kohlensauren Alkali eine vollständige Zersetzung der schwefelsauren Baryterde bewirkt werden als auf nassem Wege. Es gehören dann nur 6 bis 7 Atomgewichte vom kohlensauren Kali dazu und 8 bis 9 Atomgewichte vom kohlensauren Natron. Der Verfasser zeigt nun ausführlich in der Abhandlung, welche merkwürdige einfache Zersetzungsverhältnisse entstehen, wenn gleiche Atomgewichte von schwefelsaurer Baryterde und von kohlensaurem Alkali durch Zusammenschmelzen sich zersetzen.

Durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak wird die schwefelsaure Baryterde weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur zersetzt. Kohlensaure Baryterde verwandelt sich nicht in schwefelsaure Baryterde, wenn sie mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird; durchs Kochen aber geschieht diese Zersetzung sehr leicht.

Es wird ferner das Verhalten der schwefelsauren Baryterde gegen Kalihydrat besprochen; und endlich das Verhalten derselben gegen Säuren erwähnt. Der Verf. zeigt, dass die schwefelsaure Baryterde nicht unter allen Verhältnissen die vollkommene Unlöslichkeit in verdünnten Säuren zeigt, wie allgemein angenommen wird.

LX.
Analyse von Euxenit und Orthit.

Von

Hermann Strecker.

(Aus: Das chemische Laboratorium der Universität Christiania etc.)

a. Analyse des Euxenits.

Der Euxenit wurde auf der Insel Tromö bei Arendal gefunden, wo dessen Vorkommen zuerst von Herrn Bergkandidat Dahl beobachtet wurde. Er kommt daselbst in nicht ganz unbedeutender Menge, meist in derben Massen, in einem röthlichen Feldspath vor. Der Euxenit ist zuerst bei Jölster im nördlichen Bergenhuus-Amt*), so wie später bei Tvedestrand**) in der Nähe von Arendal gefunden worden. Das Mineral von Tromö besitzt eine schwarze Farbe, Diamantglanz und ist in dünnen Lagen röthlichbraun durchscheinend. Der Strich ist röthlichbraun, der Bruch muschlig, die Härte etwas grösser als die des Feldspaths. Das spec. Gewicht wurde in Stücken zu 4,92 und 4,99 bestimmt. Der Euxenit verliert beim Glühen Wasser und wird gelblichbraun, ohne zu schmelzen und ohne eine Lichterscheinung zu zeigen. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wurde der Euxenit nicht aufgeschlossen, dagegen geschah dies leicht beim Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali.

Die Analyse wurde auf die Weise ausgeführt, dass das fein gepulverte Mineral mit etwa dem sechsfachen Gewicht sauren schwefelsauren Kalis geschmolzen und die erkaltete Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wurde.

Es blieb hierbei ein Theil Metallsäure ungelöst, und die filtrirte Flüssigkeit schied beim Kochen noch eine weitere Menge von Metallsäure ab. Das Filtrat dieses Niederschlags wurde mit Ammoniak gefällt und die vom

*) Scheerer in Poggendorff's Annalen. Bd. L, S. 149.
**) Scheerer, ebendas. Bd. LXXII, S. 566.

mmoniakniederschlag abfiltrirte Lösung mit oxalsaurem mmoniak zur Fällung des Kalks versetzt. Eine geringe lenge Magnesia wurde nicht bestimmt.

Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde n Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung kurze Zeit ekocht und nach dem Erkalten mit kohlensaurem Baryt ersetzt; nach 24 Stunden filtrirt, im Filtrat der Baryt mit chwefelsäure gefällt und in der davon abfiltrirten Lösung ie Yttererde, nebst einer kleinen Menge Ceroxyd kochend nit Kali niedergeschlagen. Die durch den kohlensauren Baryt gefällten Oxyde wurden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure entfernt und nun Eisen und Uran durch Ammoniak gefällt, und das Uran vom Eisen durch kohlensaures Ammoniak getrennt.

Ich erhielt hierbei folgende Zahlenresultate:

1,0002 Grm. Euxenit verloren beim Glühen **0,0252** Grm. = **2,52** p. C.; **2,6438** Grm. verloren ebenso **0,0750** Grm. = **2,83** p. C.. im Mittel **2,68** p. C. Wasser.

1,0355 Grm. Euxenit gaben **0,3848** Grm. ungelöst zurückbleibende Säure (Niobsäure), deren spec. Gewicht nach dem Erhitzen zum Rothglühen gleich 4,24 gefunden wurde; ferner **0,1694** Grm. durch Kochen gefällte Säure; **0,2740** Grm. Yttererde (nebst etwas Ceroxyd), **0,0350** Grm. Eisenoxyd; **0,0910** Grm. Uranoxydoxydul und **0,0970** Grm. kohlensauren Kalk (uranhaltig). Ausserdem enthielt der Euxenit eine geringe Menge durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalloxyde.

Dies entspricht in Procenten:

		Euxenit nach Scheerer	
		von Jölster	v. Tvedestrand
ngel. bleibende Metallsäuren	37,16	53,64	57,60
nrch Kochen fällbare Säuren	16,26		
O (CeO)	26,46	31,88	28,23
eO	3,03	2,60	—
O	8,45	7,58	6,34
aO	5,25	—	2,47
gO	—	—	0,29
O	2,68	4,04	3,97
	100,39	99,74	98,90

Was die nähere Untersuchung der im Euxenit enthaltenen Säuren betrifft, hoffe ich in der Kürze Genaueres darüber mittheilen zu können.

b. Analyse des Orthits.

Der Orthit ist von der Näsgrube bei Arendal, wo er in dunkelrothem Feldspath in grossen Massen vorkommt.

Er hat eine schwarze Farbe, Fettglanz, und wird von Feldspath geritzt; der Strich ist grünlich grau, der Bruch muschlig; das spec. Gew. wurde zu 2,85; 2,87; 2,87 und 2,88 gefunden.

Beim Erhitzen bläht er sich auf, wird rothbraun und bei stärkerem Erhitzen braunschwarz und beginnt zu schmelzen. Er zeigt keine Lichterscheinung beim Erhitzen. Von Chlorwasserstoffsäure wird der ungeglühte Orthit unter Kohlensäureentwicklung zerlegt; es entweicht dabei kein Chlor, da das entweichende Gas in einer mit Stärkemehl versetzten Jodkaliumlösung keine Färbung hervorbringt.

Beim Glühen verloren 4,4130 Grm. Orthit 0,5730 Grm.; ebenso verloren 6,8636 Grm. Orthit 0,8670 Grm. und 2,5984 Grm. Orthit 0,3498 Grm.; im Mittel = 13,37 p. C. Wasser.

Die quantitative Analyse, bei welcher die sehr kleine Menge Yttererde, Mangan und Alkalien nicht bestimmt wurde, ergab folgende Zahlen. Bei der ersten Analyse geschah die Trennung der Ceroxyde vom Eisen und der Thonerde durch kohlensauren Baryt; da aber, nach Kjerulf*), diese Methode keine genauen Resultate liefert, so wurde in einer anderen Analyse das Cer nebst etwas Yttererde durch Oxalsäure von Thonerde und Eisenoxyd getrennt. Auf die Gegenwart von Beryllerde wurde qualitativ geprüft; die Lösung der Thonerde in Kali schied bei lange fortgesetztem Kochen keinen Niederschlag ab.

2,0748 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Orthit gaben 0,6635 Grm. Kieselsäure = 31,97 p. C.; 0,2134 Grm. Thonerde = 10,28 p. C.; 0,5435 Grm. Eisenoxyd = 23,57 p. C. Eisenoxydul; 0,1830 Grm. Ceroxyd (nebst etwas Yttererde) = 8,23 p. C. Ceroxydul.

1,2995 Grm. Orthit gaben 0,0070 Grm. Kupferoxyd = 0,54 p. C. 0,2860 Grm. schwefelsauren Kalk = 9,08 p. C. Kalk; 0,0234 Grm. Magnesia = 1,80 p. C.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 12.

2,6080 Grm. Orthit gaben 0,8276 Grm. Kieselsäure = ,73 p. C.; 0,3570 Grm. Ceroxyd (etwas Yttererde enthalıd) = 12,76 p. C. Ceroxydul; 0,5586 Grm. Eisenoxyd = ,27 p. C. Eisenoxydul; 0,1400 Grm. pyrophosphorsaure agnesia = 1,92 p. C. Magnesia; 0,5798 Grm. schwefeluren Kalk = 9,17 p. C. Kalk.

Im Mittel enthält der Orthit also:

Kieselsäure	31,85
Thonerde	10,28
Eisenoxydul	19,27
Ceroxydul	12,76
Kalk	9,12
Magnesia	1,86
Kupferoxyd	0,54
Wasser und Kohlensäure	13,37
	99,05

LXI.

ptisch-krystallographische Beobachtungen nd über ein neues Polariskop, Stauroskop.

Vom

Prof. **Fr. v. Kobell.**

(A. d. gel. Anzeig. d. k. bayr. Acad. d. Wissensch.)

(Mit Abbildungen auf Tab. I.)

Es giebt bekanntlich Hemitropieen von Calcit, an elchen die Drehungsfläche die Fläche eines Rhomboëders , welches die Scheitelkanten der Spaltungsform abstumpft. e Hauptaxen der verbundenen Hälften bilden dabei einen inkel von $127^1/_2{}^0$. Diese Bildung wiederholt sich oft elmal nacheinander und sind die verwendet liegenden gmente zuweilen äusserst dünn; und es zeigen die Zummensetzungsflächen meistens die Newton'schen Farben. n einem Spaltungsstück dieser Art bilden die Kanten id Durchschnittslinien der aus- und einspringenden Winkel ı zwei parallelen Flächen Streifung nach der langen

Diagonale und ich habe solcher Streifen an einem zollgrossen Krystall leicht 70 bis 80 zählen können. Sind die eingeschobenen Segmente sehr dünn, so ist an der Spaltbarkeit oft gar kein Unterschied im Vergleich zu einem einfachen Krystall zu bemerken. Es schien mir von Interesse, einen solchen Krystall im polarisirten Licht zu untersuchen, und ich liess daher an einigen geeigneten Stücken die basischen oder rechtwinklig zur Hauptaxe liegenden Flächen anschleifen. Die Platten waren gegen $^1/_2$ Linie dick. Zur Untersuchung gebrauchte ich einen Turmalin und einen schwarzen Spiegel. Hielt ich eine solche Platte dazwischen, so dass die Senkrechte aus einem Winkel des angeschliffenen Dreiecks auf eine Seite desselben in paralleler Richtung mit der Turmalinaxe lag, so erschien (den Turmalin zur Absorption gestellt) das bekannte Bild mit dem schwarzen Kreuz, wie bei den einfachen Krystallen des Calcits. Drehte ich aber die Calcitplatte um ihre Axe, so veränderte das Kreuz bei 45° die Farbe in gelb, links und rechts mit schwarzen Säumen und stellte sich bei der Drehung um 90° wieder schwarz her. Beim Umdrehen des Turmalins erschien wie immer schwarz in weiss und gelb in blau verwandelt. Statt der Ringe war an einigen Platten ein seltsam verworrenes Gemisch von Farben zu sehen. Eine solche Krystallplatte lässt sich als eine Combination betrachten, an welchen zwischen Stücken mit den basischen Flächen abwechselnd solche liegen, deren Flächen unter 63° 45′ (Neigungswinkel der Scheitelkante des Spaltungsrhomboëders zur Hauptaxe) zur Haupt- oder Brechungsaxe geneigt sind, also eine doppelte Strahlenbrechung hervorbringen und beim Umdrehen diese polarisirend wirksam machen. Es zeigt sich daher ein ähnliches Phänomen, wenn man hinter einer Calcitplatte mit den basischen Flächen (von einem einfachen Krystall) ein Spaltungsstück eines Calcitrhomboëders oder eine Platte von Muskowit um ihre Axe dreht. Dieses Verhalten kann, wie schon Dove vorgeschlagen hat*), benutzt werden, um bis zu einem gewissen Grade mit

*) Berichte d. Berl. Acad. d. W. 1853, S. 228.

Sicherheit einen Glimmer als optisch zweiaxig zu erkennen. Dove drehte, um dieses auszumitteln, das Glimmerblatt *vor* der Calcitplatte, und ich habe mich überzeugt, dass wenigstens scheinbar der Effect ganz derselbe ist. Anders verhält es sich, wenn man statt der Calcitplatte eine Platte von Bergkrystall anwendet. Dreht man *vor* dieser Platte das Blatt eines zweiaxigen Glimmers, so ist es, als drehte man den Turmalin, durch welchen man sieht, dreht man aber *hinter* der Bergkrystallplatte ein solches Blatt, so zeigt ein im vorliegenden Fall als linksdrehend erkannter Krystall die Phänomene eines rechtsdrehenden und umgekehrt. Aendert sich z. B. die Farbe der Mittelscheibe beim Drehen nach *rechts vor* dem Quarz von Gelb in Violett, so muss man das Drehen *hinter* der Quarzplatte nach *links* wenden, um denselben Farbenwechsel zu erhalten. So verhalten sich alle Muskowite, während die Biotite oder Glimmer von sehr kleinem Axenwinkel die Farbe der Mittelscheibe nicht verändern, sie mögen vor oder hinter der Quarzplatte gedreht werden.

Wenn auch in dieser Weise der Charakter zweier Axen bei den Glimmern nur für den Fall, dass ihr Winkel nicht zu klein ist, ausgemittelt werden kann, so ist die Sicherheit der Nachweisung doch viel umfassender, als nach der frühern Art der Untersuchung durch Beobachtung des Polarisationsbildes, welches an Blättchen von einer gewissen Dünne oder Kleinheit nicht mehr erkannt werden kann. Ich habe aber bei weiterer Untersuchung verschiedener Krystallplatten, die ich hinter der Calcitplatte drehte, die Beziehungen auszumitteln gesucht, welche die Stellung des erscheinenden oder verschwindenden Kreuzes (oder des veränderten) zu den Seiten und Diagonalen (Kanten, Axenrichtungen etc.) der untersuchten Flächen hat, und um diese Verhältnisse deutlich zu erkennen und die Drehungswinkel messen zu können, habe ich ein kleines Instrument construirt, welches ich *Stauroskop* nennen will, und welches namentlich den Mineralogen willkommen sein dürfte, da es leicht anzufertigen und zu handhaben ist. Es besteht in Folgendem:

Ein Cylinder von Messing 2″ hoch und 1″ im Durch-

messer, an beiden Enden offen, ist an dem einen im Innern mit einem vorspringenden Ring versehen, auf welchen die Platten gelegt werden, welche die zu untersuchenden Krystallblättchen (die man mit etwas weichem Wachs befestigt) tragen. Diese Platten haben in der Mitte runde oder längliche Oeffnungen von 1 — 3 Linien. Auf jede dieser Platten ist ein die Peripherie berührendes Quadrat möglichst genau eingravirt und am Rande haben sie einen kleinen Einschnitt (oder auch zwei um ein Viertel des Kreises von einander entfernt), der in ein an dem Cylinder innen feststehendes Knöpfchen eingepasst wird. Einen Zoll von dem untern offen bleibenden Ende ist ein stählerner Zeiger in der Richtung des Rohrs (gegen den Ring) befestigt, welcher das Einschieben des Deckels gestattet. Dieser von $1^1/_2$'' Länge über das beschriebene Rohr passend trägt am Boden die Turmalin- und die Calcitplatte und hat eine runde oder quadratische Sehöffnung etwa 3''' gross. Am Rande des offnen Theils ist eine Gradtheilung von 0 anfangend und links und rechts bis 90 laufend angebracht. Dieser Deckel wird in einen Ring, wie man ihn für die Fernröhre zum Anschrauben gebraucht, eingefügt, mit der Schraube auf einer ebenen Holzfläche, in welche der schwarze Spiegel eingepasst ist, festgeschraubt und gegen den Spiegel so geneigt und gedreht, dass beim Durchsehen das schwarze Kreuz deutlich hervortritt und der eine Arm in horizontaler Lage erscheint. Bei der Untersuchung wird ein Spaltungsstück oder ein geeigneter Krystall auf die Trägerplatte mit Wachs befestigt und eine bestimmte Seite der Fläche oder eine Kante mit dem einen oder andern Paar der Linien des eingravirten Quadrates parallel gestellt. Die Einrichtung ist so, dass der Zeiger in der Richtung des Knöpfchens und dieses über der Mitte einer der Quadratseiten der eingepassten Trägerplatten steht, wenn der Cylinder in den feststehenden Deckel eingeschoben und bis auf 0^0 gedreht wird, dass also dann *diese Seiten des gravirten Quadrats parallel und rechtwinklig mit der Turmalinaxe liegen. Der Deckel bleibt unbeweglich, das Rohr aber mit dem Krystallblättchen wird gedreht.*

Stellt man z. B. eine kleine Spaltungstafel von Calcit

so ein, dass zwei parallele Seiten ihrer Fläche wie zwei parallele Seiten des gravirten Quadrates liegen, schiebt das Rohr in den Deckel und stellt den Zeiger auf 0^0, so hat man nach rechts oder nach links um einen bestimmten Winkel zu drehen, bis das schwarze Kreuz in der ursprünglichen Stellung erscheint. Beide Winkel müssen sich zu 90^0 ergängen. Mit einiger Uebung erkennt man ziemlich genau, ob das Kreuz normal steht, d. h. ob der eine Arm horizontal liegt, man kann aber auch zur bessern Beurtheilung der Stellung einen gespannten Faden oder ein Fadenkreuz auf dem Spiegel reflectiren lassen, welchen man dann im Bilde sieht, wenn die Krystalle dünn und klar genug sind, und welchen man in den hellen Theil des Bildes oder die schwarzen Arme kreuzend stellen kann. Um dieses zu bewerkstelligen, hat man nur etwa $7''$ von dem Schraubenträger des Deckels zu beiden Seiten des Spiegels gegen $6''$ hohe Stifte einzuschlagen und diese mit sich rechtwinklig kreuzenden Fäden oder schmalen Bändern so zu verbinden, dass ihr Kreuz 45^0 mit dem Kreuz der Calcitplatte bildet. Wenn man während des Durchsehens durch den Turmalin die Fäden spannt und neigt, findet man leicht, wie das Kreuz zu bilden ist. Man kann das Kreuz auch auf eine Glasplatte zeichnen etc. Für die Beobachtung der normalen Stellung des Kreuzes ist ein öfteres Durchsehen besser als ein anhaltendes. Da die Winkel beim Drehen nach links und beim Drehen nach rechts sich zu 90^0 ergänzen müssen, und die Messungen sehr leicht zu wiederholen sind, so hat man hinlängliche Daten, die Winkel wenigstens bis auf 3^0—4^0 annähernd bestimmen zu können*), aber schon diese Annäherungen ergeben für den Mineralogen sehr beachtenswerthe Resultate.

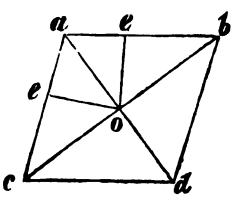
Ich will vorläufig einige derselben angeben und dabei den Arm des Kreuzes, welcher die Richtung der Turmalinaxe hat, den *normalen* nennen.

*) Wenn das Kreuz nicht rechtwinklig, sondern verzogen erscheint, ist die Messung nicht brauchbar. Oft wird der Winkel nach links und dann wieder der nach rechts sicherer bestimmt und als Anhaltspunkt genommen.

1. *Hexagonales System.*

Hexagonpyramide. Durch zwei parallele Flächen gesehen, fällt der normale Arm des Kreuzes in die Richtung der Höhenlinie der Dreiecke oder steht rechtwinklig auf den Randkanten. Man kann dieses leicht an den Quarzkrystallen von Marmorosch beobachten, an denen oft zwei parallele Flächen so ausgedehnt sind, dass man vollkommen durchsehen kann. Stellt man eine der Scheitelkanten horizontal, so muss der Krystall um den halben ebenen Winkel am Scheitel gedreht werden, wie das nothwendig in den Verhältnissen liegt.

Rhomboëder. Durch zwei parallele Flächen gesehen, fällt das Kreuz in die Richtung der Diagonale. Calcit, Dolomit, Natrumsalpeter, rother Korund. Stellt man eine Seite der rhombischen Fläche eines Spaltungsstückes von Calcit horizontal (oder rechtwinklig zur Turmalinaxe), so sieht man kein Bild oder ein blasses weisses Kreuz, wie vorhin gesagt wurde. Steht der stumpfe ebene Winkel des Rhombus *links*, so muss man um 51° nach links drehen, um das normale Kreuzbild zu erhalten und um 39° nach rechts für dieselbe Erscheinung. Steht der stumpfe ebene Winkel des rhombischen Blättchens *rechts*, so ist es umgekehrt.



Der Drehungswinkel ist also für den ersten Fall nach *rechts* $eoa = 39°$, nach *links* $= eob = 51°$. Man sieht leicht, dass der kleinere dieser Winkel von 90° abgezogen den halben stumpfen ebenen Winkel in *a* und ebenso der grössere den halben, spitzen, ebenen Winkel in *b* giebt, erstern $= 51°$, letztern $= 39°$, oder dass (wie aus dem symmetrischen Trapez *aeoe* ersichtlich) der kleinere der Winkel immer den halben spitzen ebenen Winkel in *b* und der grössere den halben stumpfen in *a* unmittelbar angiebt. Dreht man nun das Blättchen so, dass die Seite *ca* horizontal und also der Winkel in *a* rechts liegt, so erhält man dieselben Winkel, aber den von 39° beim *Linksdrehen* und den von 51° beim

Rechtsdrehen. Man kann also auch in diesem Falle die ebenen Winkel messen und sich hier überzeugen, dass die Winkel *a b o* und *o b d* gleich sind, da letzterer dem gemessenen *a c o* gleich ist, dass also die Diagonalen, welche das Kreuz anzeigt, die Winkel in *a* und *b* halbiren. Bei einem Spaltungsstück von Gyps werden in dieser Weise ungleiche Winkel erhalten.

Hexagonales Prisma in normaler und diagonaler Stellung. Durch die Seitenflächen gesehen, fällt der normale Arm des Kreuzes in die Richtung der Hauptaxe und liegt parallel den Seitenkanten. Calcit, Quarz, Smaragd (Beryll).

Ein eigenthümliches, zum Theil abnormes Verhalten zeigen die verschiedenen Turmaline. Eine parallel der Hauptaxe geschnittene Platte von rothem siberischem Turmalin zeigt hinter der Calcitplatte das Kreuz schwarz, wenn sie dieselbe Stellung hat, wie die (grüne) Turmalinplatte *vor* der Calcitplatte. Bei den gewöhnlichen grünen Turmalinen aus Brasilien ist es aber umgekehrt, eine Platte von diesen hinter dem Calcit zeigt das Kreuz nur schwarz, wenn sie gegen die vordere wie gewöhnlich gekreuzt ist, sonst auf sehr dunklem Grunde das weisse Kreuz. Dabei ist merkwürdig, dass der rothe Turmalin, wenn er *vor* der Calcitplatte liegt und man auf den Spiegel sieht, das Kreuz schwarz zeigt, wenn seine Hauptaxe dieselbe Lage hat, wie die eines grünen in diesem Falle. Es verhalten sich also ein rother und ein grüner Turmalin als analysirende Platten für gleiche Stellung ihrer Axen gleich, im Stauroskop aber verhalten sie sich nur dann gleich, wenn ihre Axen gegen einander rechtwinklig stehen. Der von mir untersuchte rothe Turmalin besitzt übrigens ein weit schwächeres Polarisationsvermögen, als der grüne, und es ist wahrscheinlich, dass damit die verschiedene Erscheinung zusammenhängt. Ein blassgrüner Turmalin vom St. Gotthard verhielt sich hinter der Calcitplatte wie der rothe. Auch ist es eigenthümlich, dass der nelkenbraune Bergkrystall hinter der Calcitplatte im Stauroskop das Kreuz schwarz zeigt, ob seine Hauptaxe horizontal oder parallel liegt mit der Turmalinaxe. Ich habe schon 1830 (Poggend. Ann. Bd. XX, pag. 416) bemerkt,

dass dieser Bergkrystall als analysirende Platte gebraucht, die Streifen der Prismenflächen, welche rechtwinklig gegen seine Hauptaxe liegen, parallel der Turmalinaxe haben muss, um das Kreuz schwarz zu zeigen.

Durch die basischen Flächen bei dünnen Blättchen, welche kein Polarisationsbild zeigen, steht beim Drehen das Kreuz immer gleich. Grüner Biotit aus dem Zillerthal, rother Korund, Apatit, Beryll, Brucit.

2. *Quadratisches System.*

Das quadratische System verhält sich im Allgemeinen wie das hexagonale.

Durch zwei parallele Flächen der *Quadratpyramide* gesehen steht der normale Arm des Kreuzes in der Richtung der Höhenlinie der Dreiecke oder rechtwinklig zu den Randkanten. Vesuvian von Mussa. Stellt man die Scheitelkanten horizontal, so muss um den halben ebenen Winkel der Flächen am Scheitel gedreht werden, wie bei der Hexagon-Pyramide.

Durch die *basischen Flächen* gesehen bleibt das Kreuz beim Drehen der Krystallplatten unverändert. Apophyllit von Andreasberg und aus Tyrol.

Eine Anomalie zeigt das Ferrocyankalium, wo sich das Kreuz schief zum Quadrat der basischen Fläche stellt, doch war das Blättchen nicht vollkommen genug, um eine sichere Beobachtung zu gewinnen.

Durch die Flächen des *normalen und diagonalen quadratischen Prisma's* gesehen, liegt der normale Arm des Kreuzes in der Richtung der Hauptaxe. Mejonit, Vesuvian, Zirkon, Rutil.

3. *Rhombisches System.*

Rhombenpyramide. Durch parallele Flächen der Rhombenpyramide gesehen, fällt der normale Arm des Kreuzes *nicht* rechtwinklig auf die Randkanten. So am Zinkvitriol und Bittersalz, an deren Krystallen man zu einer vorhandenen, etwas grossen Pyramidenfläche leicht eine parallele anfeilen kann. Wird diese dann etwas befeuchtet, so ist die Durchsichtigkeit gross genug, um die Beobachtung

machen zu können. Das Kreuz stellt sich rechtwinklig gegen die stumpfere Scheitelkante. Die Drehwinkel auf den übrigen Kanten oder Seiten der Dreiecke sind nicht gleich, wie bei den Hexagon- und Quadratpyramiden, sondern ungleich.

Durch die *basische Fläche* rhombischer Prismen gesehen, stellt sich das Kreuz nach den Diagonalen des Rhombus. Muskowit, Topas, Baryt, Cölestin, Aragonit, Bittersalz, schwefelsaures Kali, Chlorbaryum, weinsaures Kali-Natron.

Durch die Flächen des *rhombischen* und *rectangulären* Prisma's gesehen, hat der normale Arm des Kreuzes immer die Richtung der Seitenkanten oder der Hauptaxe. Topas, Baryt, Bittersalz, Zinkvitriol, weinsaures Kali-Natron, Anhydrit, Cölestin, Desmin, Harmotom, Chrysolith.

Da bei den Muskowiten die optischen Axen entweder in der Ebene der langen Diagonale oder in der Ebene der kurzen liegen, und die Kreuzarme diese Richtungen angeben, so lassen sich die Polarisationsbilder auch an ganz unregelmässig begrenzten Platten dadurch sogleich finden.

Die *Domen* stellen den normalen Arm des Kreuzes rechtwinklig zur Endkante, welche sie bilden. Weinsaures Kali-Natron, Bittersalz.

4. *Klinorhombisches System.*

Durch die *Endflächen* des *Hemidyoëders* gesehen, hat das Kreuz die Lage der Diagonalen. Orthoklas, schwefelsaures Nickeloxydkali, Zucker, Pistazit, Eisenvitriol, schwefelsaures Magnesia-Kali, chlorsaures Kali.

Durch die Seitenflächen gesehen, hat der normale Arm des Kreuzes *nicht* die Richtung der Hauptaxe, oder das Kreuz steht *schief* gegen die Seitenkanten, während es im *rhombischen System rechtwinklig* auf diesen steht. Orthoklas, Gyps, Eisenvitriol, unterschwefligsaures Natrum, Weinsäure, schwefelsaure Kali-Magnesia, Diopsid, Amphibol, Zucker. Beim Krokoit schien das Kreuz nicht gegen die Axe gedreht, doch stand mir nur ein sehr kleiner etwas dunkler Krystall zu Gebote. An einem Prisma von Orthoklas zeigten sich die Drehungswinkel an den links und rechts der stumpfen Seitenkante liegenden Flächen ver-

schieden. Nennt man diese der Reihe nach von der vordern linken *a* anfangend nach rechts herum *b*, *c*, *d*, so zeigte *a* dieselbe Verschiedenheit von der parallelen *c*, wie *b* von der parallelen *d*.

Durch die *orthodiagonale* Fläche gesehen, hat der normale Arm des Kreuzes die Richtung der Hauptaxe. Diopsid, Zucker, Tinkal, Glaubersalz.

Durch die *klinodiagonale Fläche* gesehen, steht der normale Arm des Kreuzes *nicht* parallel der Hauptaxe. Gyps, Orthoklas, Weinsäure, Diopsid, unterschwefligsaures Natrum, Euklas, Tinkal.

Durch die *Klinodomen* gesehen (die Kanten, welche ihre Flächen unter sich bilden, parallel der Turmalinaxe gestellt), erscheint das Kreuz gedreht oder schief auf den Kanten. Unterschwefligsaures Natrum, Weinsäure, Zucker, an welchen zu vorhandenen Flächen dieser Art parallele angefeilt wurden.

5. *Klinorhomboidisches System.*

Am Disthen stellte sich das Kreuz schief gegen die Seitenkanten der gewöhnlichen Prismen, wenn durch die Flächen der vollkommenen Spaltung gesehen wurde, durch die Flächen der weniger vollkommenen Spaltung war eine Abweichung von der Richtung der Hauptaxe ebenfalls zu beobachten, die Stücke aber nicht vollkommen tauglich, am Spaltungsprisma des doppelt chromsauren Kalis war die schiefe Stellung des Kreuzes gegen die Kanten auf beiden Flächen sehr deutlich.

Für mineralogische Zwecke giebt das Stauroskop, wie man schon aus dem Angeführten sieht, eine Reihe von interessanten Beziehungen und Kennzeichen, aber auch für den Optiker dürfte es brauchbar sein. Es ist ein grosser Vortheil, dass man Blättchen, die nicht 2 Linien gross sind, untersuchen kann, man muss auf der Trägerplatte nur die etwa nicht bedeckten Stellen der Oeffnung mit weichem Wachs, welches man an den Krystall anschiebt, *schliessen*.

Was die Gesetze der Erscheinungen betrifft, soweit e das Krystallographische berühren, so sind sie im All-emeinen für die optisch einaxigen Systeme leicht einzu-hen. Für das rhombische System sind sie durch die eobachtungen dahin ausgesprochen, dass das normale reuz sich zeigt, wenn in der Richtung eines Hauptschnitts r Rhombenpyramide durch den Krystall im Stauroskop echtwinklig auf seine Fläche) gesehen wird. So durch e basischen, makro- und brachydiagonalen Flächen, durch e Flächen der Domen und Prismen. Durch Flächen er, welches dieses nicht gestatten, wie die der Rhomben-yramiden, erscheint das Kreuz für die oben angegebenen älle gedreht. Ganz in ähnlicher Weise scheint es sich a klinorhombischen und klinorhomboidischen System in eziehung auf die Hauptschnitte der klinorhombischen und inorhomboidischen Pyramiden zu verhalten, welchen man rigens eine andere Stellung wird geben müssen, als eses Mohs und Naumann gethan haben, denn mit der n ihnen angenommenen Stellung wäre in dieser Weise icht zu erklären, warum z. B. das Kreuz auf den klino-agonalen Flächen gedreht erscheint. Um aber hierin it einiger Sicherheit vorzuschreiten, und um die Bezie-ungen zu erklären, wenn beim Drehen auch in Lagen as Kreuz erscheint, welche nicht in der Richtung der auptschnitte sind, müssen noch weitere Beobachtungen esammelt und die nöthigen Winkelmessungen in hin-nglicher Anzahl angestellt werden. Für letztere mache h noch besonders aufmerksam, dass man eine zu beob-chtende Fläche ganz genau in ihrer Lage bestimmen und ufzeichnen muss, um bei den Messungen durch das Ver-echseln von Links und Rechts, von Vorne und Hinten, icht verwirrt zu werden*).

*) Zur Demonstration lässt man am besten eine kreisrunde cheibe mit rechtwinkligen Linien, auf der die Krystallfläche ge-ichnet ist oder in Papier ausgeschnitten liegt, auf einem Brettchen n eine Nadel sich drehen und zieht in einigem Abstand auf dem rettchen einen Kreis um die Scheibe und die rechtwinkligen Arme ich durch den Kreis. Man drehe so z B. *mit* der Scheibe einen

Zusatz.

Es wurden noch nachstehende Krystalle untersucht, welche im Allgemeinen dieselben Resultate gaben, wie sie oben angeführt sind.

Quadratisches System. Die Pyramide des Mellit (Honigstein) an zwei Krystallen. An dem einen erschien das Kreuz auf der Randkante um 4° gedreht, die Drehwinkel der Scheitelkanten zeigten aber, dass dieses nur zulässig sei, wie es auch an dem andern Krystall normal auf der Kante stand. Für die basische Fläche: Chalkolith, Humboldtilith, Nickelvitriol und phosphorsaures Ammoniak, verhielten sich wie oben beim Apophyllit angegeben. Das gelbe Cyaneisenkalium erwies sich als optisch *zweiaxig*.

Rhombisches System. An der Pyramide des Topas waren die Drehwinkel auf allen drei Seiten der Flächen verschieden, wie oben beim Bittersalz, das Kreuz stand aber auf keiner Seite rechtwinklig*). Für das rhombische und rectanguläre Prisma: Einfach kleesaures Ammoniak, rhombischer Nickelvitriol und Chrysoberyll, wie oben.

Klinorhombisches System. Für das Hendyoëder: Schwefelsaures Talkerde-Kali, schwefelsaures Zinkoxyd-, Eisenoxydul-, Manganoxydul- und Nickeloxyd-Ammoniak, doppelt kohlensaures Kali, wie oben.

Am Kaliumeisencyanid war das Kreuz auf den Flächen des rhombischen Prisma's von 103° 56′ (die Hauptaxe in der Richtung der Turmalinaxe) nich gedreht. Diese Flächen sind daher entweder Endflächen oder dabei eine orthodiagonale, oder die Krystallisation ist, wie Schabus annimmt, rhombisch.

Rhombus (mit parallelen Linien in der Richtung der Diagonalen, d. h. in der Richtung des Hauptschnittes, in dem die optische Axe liegt und rechtwinklig dazu), so sieht man, wie das Kreuz erscheinen muss, wenn diese Linien parallele Lage haben mit den Kreuzarmen des äussern unbeweglichen Kreises, der das Polarisationsbild des Calcits im Stauroskop vorstellt.

*) Die Rhombenpyramide ist also durch die dreierlei Drehwinkel charakterisirt, die Kreuzlage übrigens keine allgemein bestimmte, *wie im hexagonalen* und quadratischen System.

Auch beim Asparagin war das Kreuz auf den Flächen
:s Prisma's von $129^1/_2{}^0$ nicht gedreht und gilt hier das
ien Gesagte. Kopp hat die Flächen auch als Schief-
.dflächen angenommen.

Am *klinorhomboidischen* doppelt chromsauren Kali wurden
einem Krystall viererlei Flächen untersucht, sie drehten
mmtlich das Kreuz, darunter drei in Stellungen, wo es
klinorhombischen System nicht gedreht erscheint*).

Ein kleiner Würfel von klarem Boracit zeigte sich
ppelt brechend, aber nicht wie ein Rhomboëder, denn
s Kreuz stellte sich rechtwinklig suf die Seiten der
äche und nicht nach den Diagonalen, beim Drehen um
0 verschwand es fast ganz.

Um das Ablesen beim Messen zu erleichtern, habe
ı an dem beschriebenen Instrument den Zeiger an den
ckelcylinder anbringen und in diesen einen zweiten
linder fügen lassen, welcher den Gradbogen von der
ösße wie bei einem gewöhnlichen Anleggoniometer trägt.
diesen wird der Cylinder mit dem zu untersuchenden
ystall geschoben und beide sind dabei so aneinander zu
festigen, dass sie mit einander gedreht werden können.

LXII.

otiz über den Ammoniakgehalt des Harns.

Von

W. Heintz.

In einem Aufsatz von Neubauer über diesen Gegen-
ınd (dies. Journ. Bd. LXIV, p. 177) werden die Methoden
leuchtet, welche man bisher angewendet hat, um sich

*) Es waren die Flächen *c*, *q*, *b* und *p* bei Rammelsberg.
ystallograph. Chemie p. 186.

von der Gegenwart des Ammoniaks im Harn zu überzeugen und dabei angegeben, dass der erste, der den Ausspruch von Liebig, der durch Platinchlorid im Harn erzeugte Niederschlag enthalte kein Ammoniak, zu widerlegen gesucht habe, Böcker gewesen sei.

Es würde mir nicht einfallen, in diesem Punkte die Priorität gegen Böcker für mich in Anspruch zu nehmen, wenn ich mich nicht für verpflichtet hielte, einer Methode der Entdeckung des Ammoniaks im Harn, so wie seiner quantitativen Bestimmung, die ohne eigentlich widerlegt, ja nur angegriffen zu sein, der Vergessenheit anheim zu fallen scheint, ungeachtet sie zu den vollkommensten gehört, ihr Recht zu schaffen.

Deshalb sehe ich mich veranlasst, Herrn Neubauer auf meinen Aufsatz: „über die quantitative Bestimmung des Harnstoffs, Kalis und Ammoniaks im Harn etc.", der sich in Poggendorff's Annalen, Bd. LXVI, S. 114 findet und daher nur ein Jahr nach jenem Ausspruch von Liebig geschrieben ist, aufmerksam zu machen, woselbst er folgende Stelle S. 133—137 finden wird:

„Zunächst handelt es sich jetzt darum, zu zeigen, ob nicht die Anwesenheit des Kalis in jedem Harn die Anwendung dieser Methode unmöglich machte. Zugleich schien es mir nothwendig, mich zu überzeugen, dass in der That, wie Liebig in seinem Aufsatz: „Ueber die Constitution des Harns des Menschen und der fleischfressenden Thiere"*), nach einem Versuche von Schlossberger behauptet, kein Ammoniak, oder doch nur unwesentliche Spuren davon, im frisch gelassenen Harn enthalten seien. Zu diesem letzten Zweck versetzte ich *ganz frisch gelassenen* Harn mit Platinchlorid, etwa dem dreifachen absoluten Alkohols und dem einfachen Volumen Aether. Der dadurch gebildete Niederschlag wurde abfiltrirt und mit ätherhaltigem Alkohol gut ausgewaschen. Er konnte noch phosphorsaure und schwefelsaure Salze neben Kaliumplatinchlorid und vielleicht neben Ammonium-

*) *Ann.* d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 195.

platinchlorid enthalten. Nachdem dieser Niederschlag getrocknet worden war, wurde er in das Filtrum eingehüllt, in einem gewogenen, gut zugedeckten Platintiegel geglüht, bis aus dem rothglühenden Tiegel keine Dämpfe mehr entwichen. Nach dem Erkalten des Tiegels wurde sein Inhalt mit kochender verdünnter Salzsäure mehrmals ausgezogen und die Flüssigkeit in eine Porcellanschale abfiltrirt, dann der Tiegel mit Wasser so lange ausgewaschen, bis die vom Filtrum abfliessende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Der Tiegel, wie das Filtrum, wurden nun getrocknet, dieses in jenem vollständig verbrannt und gewogen. Auf diese Weise erhielt ich, nach Abzug der Asche des Filtrums, eine Menge Platin, die dem Kali und Ammoniak im Harn entsprechen würde, wenn dieses vorhanden wäre. Aus dem Filtrat erhielt ich nach dem Abdampfen mittelst Platinchlorid und Alkohol einen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der noch phosphorsaure und schwefelsaure Salze enthalten konnte. Ammoniumplatinchlorid war natürlich nicht mehr in dem Niederschlag vorhanden. Wurde das Filtrum mit diesem Niederschlag eben so behandelt, wie oben, so konnte die Quantität Platin, welche der Menge des Kalis im Harn entspricht, bestimmt werden. War kein Ammoniak vorhanden, so musste das Gewicht beider erhaltenen Mengen Platin gleich sein. Da dies aber nicht der Fall war, wie die folgenden Versuche zeigen, so ist die Gewichtsdifferenz nicht anders als durch die Anwesenheit des Ammoniaks zu erklären.

Etwa 80 Grm. Harn gaben nämlich 0,509 Grm. und 0,1913 Grm. Platin, jenes dem Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, dieses nur dem Kaliumplatinchlorid entsprechend.

Aus etwa 50 Grm. Harn erhielt ich 0,538 Grm. und 0,309 Grm. Platin, wovon jenes dem Kali und Ammoniak, dieses dem Kali allein entspricht. Die Differenz von 0,229 Grm. giebt das Gewicht des Platins, welches dem Ammoniak allein entspricht. Um mich mit Bestimmtheit zu überzeugen, dass diese Differenzen der beiden Quantitäten Platin wirklich in der Gegenwart von Ammoniak ihren Grund haben, fällte ich noch *mehrmals* von verschiedenen

gesunden Personen frisch gelassenen Harn auf die angegebene Weise mit Platinchlorid, absolutem Alkohol und Aether, und behandelte den gut ausgewaschenen, mit Wasser angeschüttelten Niederschlag in der Wärme anhaltend mit Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefelplatin abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft und der trockne Rückstand in einem trocknen Reagirgläschen erhitzt. *Es sublimirte stets eine nicht unbedeutende Menge Salmiak*, der leicht als solcher erkannt werden konnte. *Der nicht flüchtige Rückstand wurde nur grau, nicht schwarz gefärbt, ein Beweis, dass die bedeutende Menge des im Sublimat enthaltenen Ammoniaks nicht erst bei der Sublimation selbst aus organischen Stoffen gebildet sein konnte.* Ob dieses Ammoniak der schon in der Blase eingeleiteten Zersetzung des Harnstoffs seinen Ursprung verdankt, oder auf welche Weise es sonst in den Harn gelangt ist, lasse ich unentschieden.

Da nun nach diesen Versuchen sowohl Kali als Ammoniak im Harn enthalten ist, so schien es, als wenn die Methode, den Harnstoff aus dem aus ihm gebildeten Ammoniak mittelst Platinchlorid zu bestimmen, auch nicht die gewünschte Genauigkeit haben würde. Allein ich hoffte, dass sich die Menge des Kalis und des Ammoniaks im Harn würde genau bestimmen lassen, und dass also mittelst dieser Correction, durch welche zugleich noch zwei andere Stoffe ihrer Quantität nach bestimmt würden, dennoch eine vollkommene Genauigkeit in jene Methode gebracht werden könne.

Um mich davon zu überzeugen, fällte ich drei verschiedene, gewogene Mengen desselben frisch gelassenen Harns, und bestimmte die darin enthaltenen Mengen Ammoniak und Kali auf die oben angegebene Weise. Was das Abwägen von verschiedenen Portionen desselben Harns anbetrifft, so will ich hier erwähnen, wie ich dabei operirte, um die durch Verdunstung der Flüssigkeit leicht eintretenden Fehler möglichst zu vermeiden. Ich wählte dazu ein kleines, mit einer Zange leicht zu handhabendes Becherglas, welches mit dem Harn gefüllt und mit einem *runden* Deckglas bedeckt wurde. Es enthielt die ganze

Menge des zu verschiedenen Versuchen bestimmten Harns. An einer Stelle war der Rand des Gläschens mit Talg bestrichen, und hier wurde, nachdem es auf der Waage sich in's Gleichgewicht der Temperatur mit dem umgebenden Medium gesetzt hatte und gewogen worden war, ein Theil der Flüssigkeit mittelst der Zange in das dazu bestimmte Gefäss gegossen. Dann wurde das Gläschen schnell wieder auf die Waage gebracht, zugedeckt und gewogen. Nun goss ich eine neue Portion auf dieselbe Weise aus, wog wieder und so fort, bis ich die gehörige Anzahl gewogener Portionen Harn hatte. Auf diese Weise verfuhr ich bei allen folgenden Versuchen.

Von demselben frisch gelassenen Harn gaben:

I. 17,6742 Grm. 0,1945 Grm., also 11,00 p. M. Platin, welches als Kalium- und Ammoniumplatinchlorid aus demselben niedergefallen war. Die Bestimmung des Platins, welches dem Kaliumplatinchlorid allein entsprach, missglückte durch einen Zufall.

II. 14,0766 Grm. gaben 0,1535 Grm., also 10,90 p. M. Platin, welches dem Kali und Ammoniak im Harn entspricht, und 0,0387 Grm. oder 2,75 p. M. Platin, das dem Kali entspricht. Hieraus folgt, dass der Harn 1,315 p. M. Kali und 2,16 p. M. Ammoniak enthielt.

III. 14,430 Grm. gaben 0,1595 Grm. oder 11,05 p. M. und 0,040 Grm. oder 2,77 p. M. Platin, wovon ersteres dem Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, letzteres nur dem Kaliumplatinchlorid seinen Ursprung verdankt. Danach enthielt der Harn 1,325 p. M. Kali und 2,19 p. M. Ammoniak.

Die Uebereinstimmung der Resultate lässt nichts zu wünschen übrig. Sie ist grösser, als ich es selbst gehofft hatte. Ich stelle die Resultate zur besseren Uebersicht neben einander.

Es wurden erhalten:

	I.	II.	III.	
Aus der Summe des Kalium- und Ammoniumplatinchlorids	11,00 p.M.	10,90 p.M.	11,05 p.M.	Platin.
Aus dem Kaliumplatinchlorid	— „	2,75 „	2,77 „	Platin.
Im Ammoniumplatinchlorid waren also	— „	8,15 „	8,28 „	Platin.

Es waren demnach in dem Harn enthalten:

	II.	III.
Kali	1,315 p.M.	1,325 p.M.
Ammoniak	2,16 p.M.	2,19 p.M.“

Gegen die Beweiskraft dieser Versuche für die Existenz von Ammoniak oder vielmehr von Ammoniakverbindungen im frischen Harn möchte auch der strengste Kritiker nichts einwenden können. Dass Herr Neubauer auch gegen die Methode der quantitativen Bestimmung, welche in Obigem beschrieben ist, nichts vorzubringen weiss, geht daraus hervor, dass er sie mit Stillschweigen übergeht, da wo er die einzelnen Methoden der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks im Harn kritisirt, während er sie doch in seiner „Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns“ S. 114 fast eben so beschreibt, wie ich sie angegeben habe. Dass er aber meine oben citirte Arbeit kennt, geht freilich daraus nicht hervor, da er mich nicht nennt und auch einige Abweichungen in der Beschreibung der Methode vorkommen, die die Resultate keineswegs genauer machen können. Erstens schreibt er nämlich vor, Salzsäure dem auf Ammoniak zu prüfenden Harn zuzusetzen, ehe man ihn mit Platinchlorid fällt, wodurch leicht die Bildung von Ammoniak aus dem Harnstoff befördert werden könnte, und dann lässt er das das Kalium- und Ammoniumplatinchlorid enthaltende Filtrum nicht verkohlen, wie ich es vorgeschrieben, sondern vollständig bei Luftzutritt einäschern. Hierbei könnte sich leicht Chlorkalium verflüchtigen, welcher Umstand die Ammoniakbestimmung fehlerhaft machen würde.

Uebrigens ist es nicht meine Absicht, Herrn Neubauer das Verdienst schmälern zu wollen, das er sich

durch die Prüfung einer schnellen oder wenigstens mit geringerem Aufwande an Arbeitszeit zum Ziele führenden quantitativen Bestimmungsmethode des Ammoniaks im Harn erworben hat.

Halle, den 11. März 1854.

LXIII.

Ueber eine mikrochemische Reaction auf Cholesterin und *Corpuscula amylacea.*

Von

Jac. Moleschott.

(Aus d. Wiener medicin. Zeitschrift. No. 9. 1855. vom Verf. mitgetheilt.)

Obgleich es den Chemikern längst bekannt ist, dass Cholesterin, mit Schwefelsäure behandelt, eine rothe Farbe annimmt*), weisen viele Umstände darauf hin, dass dieses Verhalten bei meinen Fachgenossen im engeren Sinne behufs der mikroskopischen Untersuchung keine Anwendung gefunden hat. Ich schliesse dies nicht blos daraus, dass die besten Schriftsteller (Funke, Höfle, Lehmann, Robin und Verdeil) die von mir zu beschreibende mikrochemische Prüfung in ihren Lehrbüchern nicht erwähnen, sondern auch aus mündlichen Berichten und aus Virchow's neuesten Mittheilungen.

Virchow schrieb im Jahre 1850**): „Während durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Cholesterin dieses in Cholesterilin verwandelt wird, sieht man unter dem Mikroskop die rhombischen Tafeln des

*) Zwenger in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Band LXVI, S. 5.

**) Verhandlungen der physikal.-medicinischen Gesellschaft in Würzburg. Bd. I, S. 314.

Zellstoff hinwe

Anatomie. Bd. VI, S.

Versetzt man nämlich Cholesterin mit einer Mischung von 5 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Raumtheil destillirten Wassers, dann bekommt man, wenn man den Objektträger einen Augenblick über einer sehr kleinen Spiritusflamme hält (man kann nicht leicht zu gelinde erwärmen), eine wunderschöne Karminfarbe. Betrachtet man die Krystalltafeln unter dem Mikroskop, dann sieht man, dass die karminrothe Farbe nur einen Saum an denselben bildet, der anfangs nicht breiter zu sein pflegt, als ein Blutkörperchen vom Schwein. Es kommt verhältnissmässig selten vor, dass die rhombischen Tafeln, nachdem sie mit Schwefelsäure von besagter Stärke behandelt wurden, in ihrer ganzen Ausdehnung gefärbt sind. Die Ecken der Krystalle sind mehr oder weniger abgerundet, die Kanten vielfach in krumme Linien verwandelt, Während aber diese Formveränderung an vielen Plättchen so weit geht, dass sie rundliche Gebilde darstellen, welche kaum noch die ursprüngliche Rhombengestalt verrathen, sind andere Tafeln, vorausgesetzt, dass sie vorsichtig genug erwärmt wurden, in ihrer Form mehr oder weniger unversehrt. Lässt man ein Präparat zwei Stunden an der Luft liegen, dann hat das Karminroth sich allmählich dem Violetten genähert; einige Tafeln sind roth mit einem Stich ins Violette, andere röthlich violett. Nach sechs oder mehr Stunden sind die Krystalle entfärbt.

Man kann auf der Stelle die Cholesterintafeln violett färben, wenn man eine Mischung von 3 Raumtheilen Schwefelsäure mit 1 Raumtheil Wasser anwendet, und nun eben so gelinde erwärmt, wie oben empfohlen wurde. Die Farbe ist dann entschieden violett, und zwar so rein und schön, dass sie nichts zu wünschen übrig lässt. Nur findet man neben den rhombischen Tafeln, welche den violetten Saum besitzen, zahlreiche Krystalle, die keine Farbe angenommen haben. Bei dieser Stärke der Schwefelsäure sind die Krystalle fast alle in ihrer Gestalt ganz unversehrt. Nur hie und da sind die Ecken abgerundet.

Geht man nun weiter in der Verdünnung der Schwefelsäure, wendet man eine Mischung von $2^1/_2$ oder 2 Raumtheilen Säure und 1 Raumtheil Wasser an, dann wird bei

gelindem Erwärmen die Farbe lila und gewöhnlich ziemlich hell. Merkwürdig genug ist es, dass diese mehr verdünnte Schwefelsäure die Krystalle in einem viel höheren Grade angreift, als die stärkere Säure. Denn die Krystalle sind an ihren Rändern zu dicht an einander gränzenden kleinen Tropfen zerflossen, und an vielen Stellen vollständig zerbröckelt. Während nun aber die Krystalle, welche die Mischung 5 Säure und 1 Wasser karminroth gefärbt hatte, an der Luft immer mehr in violett übergehen, zeigen gerade die durch die Mischung 2 Säure auf 1 Wasser lila gewordenen Krystalle eine Neigung, immer röthlicher zu werden.

Die Mischung von Schwefelsäure und Wasser zu gleichen Raumtheilen giebt erst dann eine Färbung, wenn man so weit erhitzt hat, dass die Krystalle gelöst sind. Dann findet man unregelmässige Tropfen und zerfliessende Bruchstücke, welche von lila durch violett bis karminroth verschiedene Abstufungen der Farbe wahrnehmen lassen.

Je stärker man nun andererseits die Säure nimmt, desto mehr geht das Karminroth erst in Purpurroth und dann in Rothbraun über. Schon wenn man 8 Th. Säure mit 1 Theil Wasser vermischt hat (es ist hier überall von Raumtheilen die Rede), findet man viel rothbraun gefärbte Krystalle unter den karminrothen. Aber selbst wenn man 14 Theile Säure und 1 Theil Wasser anwendet, wobei wenigstens anfangs die rothbraune Farbe vorherrscht, dann findet man noch sehr schön karminrothe Stellen, wenn man nur sehr gelinde erhitzt und das Cholesterin nicht zu sparsam auf den Objektträger gebracht hat. Die schönsten karminrothen Krystallgeschiebe liegen nämlich in der Regel in der Mitte von grösseren Haufen, während man die mehr gesondert liegenden Rhomben rothbraun, wohl auch gelblichbraun gefärbt findet, so wie andererseits hie und da karminrothe Stellen einen Stich ins Violette zeigen. Beides ist leicht zu erklären; je stärker eben die Säure einwirkt, desto entschiedener ist die erzeugte Farbe braunroth, und alles Gallenfett, welches durch die Schwefelsäure nur karminroth wurde, nähert sich bei längerem Liegen an der *Luft mehr* und mehr dem Violett.

Von dem Verhältniss 6 Säure auf 1 Wasser an werden die Krystalle durch stärkere Mischungen immer mehr angegriffen. Concentrirte Säure verwandelt sie geradezu in rothbraune Tropfen, wie Virchow richtig angegeben hat; nur scheint es mir nicht nothwendig, diesen Tropfen die optischen Merkmale des Fetts zuzuschreiben.

Ich kenne diese Farbenerscheinungen seit dem Jahr 1847 und pflegte sie in meinen Vorlesungen zu zeigen. Weil sie jedoch den Mikroskopikern nicht geläufig sind, habe ich neuerdings die Bedingungen, unter welchen die verschiedenen Tinten entstehen, näher untersucht. Anfangs glaubte ich, nur die Verunreinigung der Schwefelsäure mit schweflichter Säure verhindere das Entstehen der schönen karminrothen und violetten Färbungen. Es wirkt nun allerdings die schweflichte Säure störend, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man sonst schön färbende Schwefelsäure mit schweflichter Säure schwängert; es werden dann die Krystalle zum Theil rothbraun und gelbbraun. Man braucht aber nur ein wenig zu erhitzen, um überall schönes Karminroth, und je nach den Umständen Purpurroth und Violett zu erhalten.

Die Hauptsache ist die richtige Verdünnung, und ich fasse das Ergebniss meiner Prüfung dahin zusammen: *dass das Verhältniss* 3 *Raumtheile Säure und* 1 *Wasser das schönste Violett,* 5 *Säure auf* 1 *Wasser das schönste Karminroth,* 2 : 1 *lila,* 14 : 1 *karminroth bis rothbraun giebt: dass an der Luft die karminrothen Tinten sich in violett verwandeln, während umgekehrt die Lilafarbe entschiedener röthlich wird; dass die Krystalle bei dem Verhältniss* 3 : 1 *beinahe ganz unversehrt bleiben, während stärkere Säure die Kanten und Ecken mehr und mehr abrundet, und merkwürdiger Weise concentrirte Säure mit der in den Verhältnissen* $2^1/_2$: 1, 2 : 1 *und* 1 : 1 *verdünnten darin übereinstimmt, dass sie die Krystalle zu Tropfen zerfliessen macht.*

Ich konnte in einem Falle durch Schwefelsäure, ohne irgend etwas Anderes zuzusetzen, ein vollkommen schönes Blau erzeugen, als ich Säure in den Verhältnissen 4 : 1 *oder* 3 : 1 *auf das Gallenfett einwirken liess, ohne zu erwärmen und ohne die Präparate gleich mit einem Glasplättchen zu bedecken. Ich liess dieselben*

2 *bis* 3 *Minuten an der Luft liegen.* Selbst bei der Anwendung einer Säuremischung von $4^1/_2 : 1$ fand ich bei dieser Behandlung neben karminrothen und violetten Krystallen blaue Bruchstücke, Streifen und Tropfen, aber viel weniger zahlreich. Ich muss jedoch ausdrücklich bemerken, dass ich dieses entschiedene Blau nur an Cholesterin von *einer* Bereitung hervorrufen konnte, vier andere Präparate, die ich zur Vergleichung untersuchte, gingen nicht über violett und lila hinaus.

An den bloss mit Schwefelsäure behandelten Krystallen entstehen die Polarisationsfarben im Innern der Tafeln sehr schön; so lange sie eben wirklich als Tafeln zu erkennen sind, also um so weniger lebhaft, je stärker die Säure war, die man anwandte. Ich konnte sie jedoch auch bei der Mischung von 10 Raumtheilen Säure und 1 Wasser noch ganz schön beobachten. Der durch die Säure gefärbte Rand der Krystalle betheiligt sich indess kaum an dieser Polarisation; nur bei Anwendung der verdünnteren Mischungen (3 oder 4 Säure auf 1 Wasser) wird der Rand im dunkeln Felde mehr bläulich violett, im hellen mehr röthlich. Es ist jedoch ein unbedeutender Unterschied.

Man kann demnach durch verschiedene Stärkegrade der Säure ohne jegliche andere Zuthat alle Farben von gelbbraun durch purpurroth, karminroth und violett bis lila beliebig erzeugen. Die Versuche wurden mit fünf verschiedenen Mustern von Cholesterin angestellt, von denen ich eines Hrn. Lipowitz in Posen, ein zweites Hrn. Bornträger, ein drittes Hrn. Herth in Heidelberg verdanke, während das vierte in Utrecht bereitete schon seit 8 Jahren meiner Sammlung angehört, und ein fünftes behufs dieser Untersuchung aus Gallensteinen neu von mir dargestellt wurde. Die entschieden blaue Farbe habe ich nur an dem Utrechter Präparat erhalten.

Die von Meckel und Virchow angegebene Reaction mit Jod und Schwefelsäure gelingt nach meinen Beobachtungen am schönsten, wenn man die Veränderung der rein karminrothen oder rein violetten Tinten verfolgt, wie *man sie* durch die Mischungen von 5 und 3 Raumtheilen

Schwefelsäure und 1 Wasser bekommt. Man muss eine mässig braune Jodtinctur zusetzen; der Versuch erfordert mehr Jod, als die bekannte Zellstoff-Reaction. Der Gang ist der, dass das Karminroth erst in Violett, dieses in Grau, dann in ein gelbliches Grün, in Saftgrün und in Blau übergeht. Bisweilen ist die Farbenleiter: karminroth, rothbraun, gelbbraun, gelblichgrün, saftgrün, blau. Wurden vor dem Zusatz von Jod stärkere Säuremischungen gebraucht, so dass Rothbraun entstand, dann verwandelt sich dies erst in Purpurroth und Karminroth, um von hier an die so eben genannten Veränderungen zu durchlaufen. Ich habe wiederholt in *einem* Sehfeld alle Uebergänge von Rothbraun bis zum schönsten Blau vor mir gehabt. Am liebsten wende ich die Säure nur in dem Verhältniss 3 : 1 an, weil man dann den hübschen Farbenwechsel an unversehrten Krystallen beobachten kann. Am langsamsten verwandelt sich das Grün in Blau. Die blaue Farbe, die, wie Virchow richtig bemerkt, derjenigen des mit Jod und Schwefelsäure behandelten Zellstoffs an Schönheit nichts nachgiebt, entsteht bei der Anwendung einer verdünnten Säure zuerst in der Mitte der rhombischen Tafeln, und zwar sehr häufig in zierlich gefiederten Zeichnungen, an manche Eisblumen erinnernd und vielleicht den Rissen der Krystalle entsprechend (?), die blaue Farbe dringt nur sehr langsam gegen die Ränder vor. Hat man stärkere Säuremischungen angewandt, dann findet man die blaue Farbe zuerst am Rande der unversehrt gebliebenen Krystalle oder in den zerbröckelten und zerflossenen Massen.

Bei der grossen Verbreitung des Cholesterins in krankhaften Gebilden ist gewiss Meckel's Entdeckung der Reaction mit Jod und Schwefelsäure eine dankenswerthe Bereicherung unserer Kenntnisse. Allein es wäre um so mehr zu bedauern, wenn darüber das schöne Verhalten zu reiner Schwefelsäure vergessen würde, da gerade dieses die Verwechslung mit Zellstoff gänzlich ausschliesst.

Dass die *corpuscula amylacea* nicht aus Cholesterin bestehen, hat Virchow (a. a. O.) genügend dargethan. Und wenn Virchow bei seiner ersten Besprechung des Gegenstandes jene Körperchen aus Zellstoff, Donders da-

gegen aus Stärkemehl bestehen liess, so haben nach meinen Beobachtungen Beide Recht. Ich möchte mich nämlich nach dem, was ich gesehen habe, dahin aussprechen, dass die aus Zellstoff bestehenden Gebilde durch irgend eine thierische Hefe theilweise in Stärkemehl verwandelt worden sind. Denn ganz richtig hob Donders hervor, dass manche *corpuscula amylacea* durch blosse Jodtinctur blau werden; ich habe dies wiederholt gesehen, weil ich nach Harting's bewährter Vorschrift zur Reaction auf Zellstoff immer erst Jodtinctur zusetze, und damit den Gegenstand trocknen lasse, um dann erst die Einwirkung der Schwefelsäure (4 Gewichtstheile Schwefelsäure auf 1 Gewichtstheil Wasser) zu beginnen. Nur ist es eben so unbestreitbar, dass die blaue Farbe viel tiefer wird, wenn man nachher Schwefelsäure zusetzt (Virchow). Da nun das erstere Verhalten für Stärkemehl, das letztere für Zellstoff spricht, da man ferner weiss, dass Zellstoff sich in Stärkemehl verwandeln kann, so scheint mir die Verbindung der Bestimmungen von Virchow und Donders allen Anforderungen zu genügen. *Die corpuscula amylacea bestehen aus Zellstoff und Stärkemehl.* Je vollständiger der Zellstoff in Stärkemehl verwandelt ist, um desto mehr wird sich von den *corpuscula amylacea* in heissem Wasser lösen. Auch die Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse sind im Einklang mit den übereinstimmenden Beobachtungen von Virchow, Donders und mir und meiner vermittelnden Deutung.

Heidelberg, 10. Februar 1855.

LXIV.

Ueber die Destillationsprodukte der Stearinsäure.

Von

Heintz.

(Ber. d. Berl. Akademie. Jan. 1855.)

Während Chevreul angab, dass die Stearinsäure unzersetzt destillirbar sei, dass sie zur Bildung einer nur geringen Menge von Destillationsprodukten Anlass gebe, worunter namentlich Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoff, hatte Redtenbacher aus seinen Versuchen geschlossen, es bilde sich bei dieser Operation aus der Stearinsäure Margarinsäure, Margaron, Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoffe. Der Umstand, dass die Margarinsäure nach den früheren Untersuchungen des Verfassers nicht als eine chemisch reine Substanz existirt, und dass ganz neuerdings von Laurent und Gerhardt behauptet worden ist, die Stearinsäure könne unter günstigen Umständen ganz ohne Zersetzung destillirt werden, gab die Veranlassung, die Versuche von Redtenbacher zu wiederholen. Der Vf. führte die Destillation im Wasserstoffstrom aus und sonderte die Produkte derselben gleich in dem ersten Destillationsapparate in drei Portionen, wovon die eine bei gewöhnlicher Temperatur fest war, und bei 150° C. nicht überdestillirte, die zweite von der ersten durch eine Temperaturerhöhung bei 150° C. geschieden als Flüssigkeit aufgesammelt wurde, die dritte endlich in Gasform aufgefangen werden konnte. In dieser letztern Portion hat der Verf. die Kohlensäure entschieden nachgewiesen. Die flüssigen Produkte bestanden aus einer wässrigen und einer öligen Schicht. Jene enthielt neben Wasser Essigsäure und geringe Mengen einer kohlenreicheren Säure der Fettsäurereihe, wahrscheinlich Buttersäure, wonach die Essigsäure in der That roch. Diese dagegen gab bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{10}H_{10}O$ entsprachen. Sie

war indessen sicher noch ein Gemisch von mehreren Substanzen und zwar höchst wahrscheinlich von Kohlenwasserstoffen (C_mH_m) und von Ketonen (C_nH_nO). Das feste Destillat liess sich in eine fette Säure und in nicht saure Produkte zerlegen, wovon erstere fast reine Stearinsäure war, da sie bei 68,5° C. schmolz. Durch einmaliges Umkrystallisiren stieg ihr Schmelzpunkt sofort auf 69,2° C., den Schmelzpunkt der chemisch reinen Stearinsäure, mit der sie vollkommen übereinkam. Die hiervon abgepresste Alkohollösung enthielt neben Stearinsäure noch geringe Mengen fester, aber leichter schmelzbarer Säuren der Fettsäurereihe. Der nicht saure Theil der festen Destillationsprodukte enthielt eine bei 87,5 schmelzende, in kaltem Aether sehr schwer lösliche Substanz, ausserdem eine gleichfalls feste, aber leichter lösliche, leichter schmelzbare Substanz und endlich flüssige ölartige Stoffe. Von allen diesen Stoffen wurde in reinem Zustande nicht so viel erhalten, um eine Elementaranalyse ausführen zu können. Die flüssigen Produkte wurden der fractionirten Destillation unterworfen, wobei der Kochpunkt stetig stieg, und Portionen erhalten wurden, die je später sie aufgefangen waren, um so leichter in der Kälte feste Substanzen absetzten. Das letzte Destillat enthielt nur noch 0,8—0,9 p. C. Sauerstoff, bestand daher zum grössten Theil aus Kohlenwasserstoff. Da darin eben so viel Aequivalente Kohlenstoff als Wasserstoff enthalten waren, so darf auch diese Substanz als ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen (C_mH_m) mit Ketonen (C_nH_nO) betrachtet werden. Der Rückstand in der Retorte endlich enthielt keine wesentlichen Mengen saurer Bestandtheile. Er bestand wesentlich aus denselben Substanzen, welche sich in dem nicht sauren Theil des festen Destillats vorgefunden hatten. Von dem schwer schmelzbaren Stoff jedoch enthielt er so viel, dass er einer Analyse unterworfen werden konnte, welche lehrte, dass diese Substanz das von Bussy entdeckte Stearon ($C_{35}H_{35}O$) war. Der Verf. zieht aus den Resultaten dieser Versuche den Schluss, dass bei der Destillation der Stearinsäure der grösste Theil derselben unverändert überdestillirt, ein *anderer Theil* aber zersetzt wird, und zwar in zwei verschie-

denen Weisen. Zum Theil geschieht die Zersetzung so, dass sich Säuren der Fettsäurereihe mit geringerem Kohlenstoffgehalt als die Stearinsäure unter Abscheidung von Kohlenwasserstoffen (C_nH_n) bilden, zum Theil so, dass sich Kohlensäure, Wasser und Stearin ($C_{35}H_{35}O$) erzeugt. Dieses Stearin aber zersetzt sich bei der Destillation ebenfalls zum Theil in Kohlenwasserstoffe und in andere leichter flüchtige, an Kohlenstoff ärmere Ketone. Die Gleichungen, durch welche diese Zersetzungen deutlich gemacht werden können, sind folgende:

1) $C_{36}H_{36}O_4 = C_nH_nO_4 + C_{(36-n)}H_{(36-n)}$
2) $C_{36}H_{36}O_4 = CO_2 + HO + C_{35}H_{35}O$
3) $C_{35}H_{35}O = C_mH_mO + C_{(35-m)}H_{(35-m)}$

LXV.

Ueber das Stibäthylium und seine Verbindungen.

Von

Raimund Löwig.

(Aus einer zur Erwerbung der philosophischen Doctorwürde an der Universität zu Breslau vertheidigten Inaugural-Dissertation.)

Schon in der ersten Abhandlung, welche mein Vater gemeinschaftlich mit Professor Schweitzer über das Stibäthyl veröffentlichte, erwähnen sie kleiner Krystalle, welche sich bisweilen aus dem Stibäthyl ausschieden und Jod enthielten. Sie vermutheten damals, dass diese Verbindung aus Jod und Stibäthyl bestehe, entsprechend der Formel $(StAe_3)Jd_2$; eine genauere Analyse derselben haben sie jedoch wegen Mangel an Material damals nicht vorgenommen, sondern nur die Gegenwart von Jod qualitativ nachgewiesen. Später zeigte Landolt, dass sich Jodmethyl leicht mit dem Stibmethyl verbinde, und daraus eine Verbindung von der Formel $(StMe_4)Jd$ resultire. Einige

Versuche, die zu gleicher Zeit in dem chemischen Laboratorium zu Zürich von mir vorgenommen wurden, führten zu dem Resultate, dass sich auch das Stibäthyl mit dem Jodäthyl vereinigt, indem eine Verbindung $= (StAe_4)Jd$ erhalten wurde. Ich nenne das Radikal, welches dieser Verbindung zu Grunde liegt, Stibäthylium und die Feststellung der chemischen Verhältnisse derselben bildet den Gegenstand der folgenden Abhandlung.

Ich beginne mit dem Jodstibäthylium, weil es das Material zur Darstellung der übrigen Verbindungen liefert.

Darstellung des Jodstibäthylium.

Während das Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich und unter Wärme-Entwicklung sich mit dem Stibmethyl zu einer salzartigen Verbindung vereinigt, geht die Vereinigung des Stibäthyl mit Jodäthyl nur schwierig von Statten. Jodäthyl und Stibäthyl mischen sich in jedem Verhältnisse, eine solche Mischung kann man aber Monate lang stehen lassen, ohne dass man eine sichtbare Einwirkung beobachtet. Uebergiesst man jedoch dieselbe mit Wasser, so nimmt dieses nach und nach einen bittern Geschmack an, und nach dem Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man Krystalle von Jodstibäthylium. Doch auch auf diesem Wege tritt die Verbindung nur äusserst langsam und schwierig ein und es bleibt auch nach wochenlanger Einwirkung der grösste Theil der Mischung unverbunden zurück. Schliesst man aber die beiden Körper in eine Glasröhre ein, und setzt sie der Temperatur des kochenden Wassers aus, so erfolgt die Verbindung plötzlich unter starker Wärme-Entwicklung, so dass bisweilen die Glasröhre zersprengt wird. Am leichtesten gewinnt man das Jodstibäthylium, wenn man dem Volumen nach gleiche Theile Stibäthyl und Jodäthyl mischt, das Gemenge in eine mit Kohlensäure gefüllte Retorte bringt, deren Hals zu einer Spitze ausgezogen ist, diese beinahe mit Wasser anfüllt und die Spitze zuschmilzt. Die Retorte wird nun in kochendes Wasser gelegt, worauf nach 2, höchstens 3 Stunden die Verbindung erfolgt ist, und man eine wässrige Lösung des Jodstibäthylium erhält.

Man muss einen Ueberschuss von Jodäthyl anwenden, damit kein freies Stibäthyl verloren geht, und das Wasser muss wenigstens 6—8 Mal so viel betragen, als die Mischung von Stibäthyl mit Jodäthyl, um alles Jodstibäthylium gelöst zu erhalten. Die Lösung lässt man nun erkalten, bricht die Spitze ab, und verdunstet langsam auf dem Wasserbade. Hat man zu wenig Wasser genommen, so erstarrt schon während des Erkaltens das Ganze zu einem Haufwerke von weissen Krystallen und kann dann nur schwierig aus der Retorte herausgebracht werden. Als ich einmal Weingeist statt Wasser anwendete, explodirte das Ganze mit grosser Heftigkeit, obschon das Wasser im Wasserbade nicht bis zum Kochen erhitzt war und auch eine starke Retorte angewendet wurde. Während des Abdampfens der wässrigen Lösung färbt sich dieselbe jedes Mal ein wenig gelb, und scheidet sich eine kleine Menge eines gelben Körpers aus, der sich auch stets den Krystallen in geringer Quantität beimengt Setzt man jedoch der Lösung nur einige Tropfen Ammoniak zu, so findet diese Färbung nicht statt, und das Jodstibäthylium krystallisirt nun aus der Lösung in blendend weissen durchsichtigen Krystallen. Aus der Mutterlauge lässt sich der gelbe Körper durch einige Tropfen Säure wieder ausscheiden, woraus erhellt, dass er saure Eigenschaften besitzen muss. Er bildet sich jedoch immer nur in sehr geringer Menge, und selbst bei der Darstellung von 3—4 Unzen Jodstibäthylium erhielt ich nicht Material genug, um eine Untersuchung damit vornehmen zu können. Es folgen nun die Analysen der Krystalle:

0,300 Substanz gaben:
0,179 Jodsilber = 32,24 p. C. Jod.

0,200 Substanz gaben:
0,118 Jodsilber = 31,88 p. C. Jod.

0,300 Substanz gaben:
0,177 Jodsilber = 31,88 p. C. Jod.

0,500 Substanz gaben:
0,293 Jodsilber = 31,82 p. C. Jod.

0,700 Substanz gaben:
0,620 Kohlensäure = 24,25 p. C. Kohlenstoff.
0,380 Wasser = 6,28 p. C. Wasserstoff.

0,700 Substanz gaben:
0,618 Kohlensäure = 24,03 p. C. Kohlenstoff.
0,375 Wasser = 5,95 p. C. Wasserstoff.

0,530 Substanz gaben:
0,466 Kohlensäure = 23,96 p. C. Kohlenstoff.
0,280 Wasser = 5,87 p. C. Wasserstoff.

0,825 Substanz gaben:
0,732 Kohlensäure = 24,12 p. C. Kohlenstoff.
0,450 Wasser = 6,08 p. C. Wasserstoff.

1,000 Substanz bei 100° ausgetrocknet hinterliesser
0,933 trocknes Salz = 6,70 p. C. Wasser.

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$(StAe_4)Jd + 3\,aq.$$

oder:

1 At.	Antimon	129	32,33				
16 „	Kohlenstoff	96	24,06	24,25	24,03	23,96	24,12
23 „	Wasserstoff	23	5,77	6,28	5,95	5,87	6,08
1 „	Jod	127	31,83	32,24	31,88	31,88	31,82
3 „	Sauerstoff	24	6,01				
		399	100,00				

oder:

1 Atom	Jodstibäthylium	= 372	93,48	
3 „	Wasser	= 27	6,52	6,70
		399	100,00	

Das wasserfreie Salz gab folgende Resultate:

0,500 Substanz gaben:
0,318 Jodsilber = 34,38 p. C. Jod.

0,500 Substanz gaben:
0,316 Jodsilber = 34,17 p. C. Jod.

0,400 Substanz gaben:
0,378 Kohlensäure = 25,75 p. C. Kohlenstoff.
0,203 Wasser = 5,64 p. C. Wasserstoff.

0,400 Substanz gaben:
0,383 Kohlensäure = 25,84 p. C. Kohlenstoff.
0,200 Wasser = 5,58 p. C. Wasserstoff.

Demnach besteht das wasserfreie Salz aus:

1 At.	Antimon	129	34,33		
16 „	Kohlenstoff	96	25,80	25,75	25,84
20 „	Wasserstoff	20	5,47	5,64	5,58
1 „	Jod	127	34,40	34,38	34,17
		372	100,00		

Bei der Krystallisation des Jodstibäthyliums, besonders wenn es aus der warmen Lösung sich ausscheidet, setzt sich immer an die Wandung der Abdampf-Gefässe ein Theil des Salzes in warzenförmigen Krystallbüscheln an, welche weniger Wasser enthalten und der Formel:

$$2([StAe_4]Jd)+3aq$$

entsprechen. Die Analyse gab nämlich:

0,500 Substanz gaben:

0,300 Jodsilber = **32,42** Jod.

0,300 Substanz gaben:

0,181 Jodsilber = **32,60** Jod.

Nach der oben angegebenen Formel müsste die Verbindung **32,92** Jod liefern. Obschon ich etwas weniger Jod erhalten habe, so halte ich doch diese Formel für die richtige, weil sich das Jodstibäthylium, wie ich nachher zeigen werde, in demselben Verhältnisse mit dem Jodquecksilber verbindet.

Das Jodstibäthylium krystallisirt bei sehr langsamem Abdampfen, namentlich bei der freiwilligen Verdunstung, in sehr schönen, oft zolllangen durchsichtigen hexagonalen Säulen. Aus einer heissen gesättigten Lösung erhält man ein Haufwerk kleiner, spiessiger Nadeln, die sich an der Luft nach und nach gelblich färben. Es besitzt einen sehr intensiv bittern Geschmack, ähnlich dem des schwefelsauren Chinins, der überhaupt allen Stibäthylium-Verbindungen eigen ist. Um die Löslichkeit des Jodstibäthylium in Wasser zu bestimmen, liess ich eine gesättigte heisse Lösung bis auf **20°** erkalten, trennte die Mutterlauge von den Krystallen und bestimmte in derselben den Salzgehalt.

10,061 Grm. Lösung

hinterliessen

1,776 bei **100°** ausgetrocknetes Salz.

Demnach enthält die Lösung noch

9,285 Wasser

und 100 Theile Wasser von 20° lösen mithin 19,02 wasserfreies Salz auf. Das Salz ist vollkommen geruchlos, und ist auch in wasserfreiem Weingeist, ja noch mehr als in Wasser, löslich; von Aether aber wird es nur in geringer Menge aufgenommen.

Verbindungen des Jodstibäthylium mit Jodquecksilber.

Setzt man zu einer Auflösung von Jodstibäthylium eine wässrige Lösung von Sublimat, so erhält man keinen rothen Niederschlag von Jodquecksilber, sondern einen weissen, welcher schon in gelinder Wärme zu einer öligen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Operirt man mit heissen Lösungen und fährt man mit dem Zufügen von Sublimat so lange fort, bis sich keine Oeltropfen mehr ausscheiden, so befindet sich, wenn der Punkt genau getroffen wird, in der Lösung reines Chlorstibäthylium, während die gefällte Substanz eine Verbindung darstellt von 1 Atom Jodstibäthylium mit 3 At. Jodquecksilber, gleich

$$3HgJd + (StAe_4)Jd.$$

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt. Das Salz wurde in kochendem Weingeist gelöst, die Lösung mit etwas Salpetersäure sauer gemacht und mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd das Jod gefällt. Aus der vom Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit wurde das überschüssige Silber durch etwas Salzsäure entfernt, und dann aus dem mit Wasser vermischten Filtrat das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

0,500 Substanz gaben:
0,454 Jodsilber = 49,0 p. C. Jod.
0,170 Schwefelquecksilber = 29,30 p. C. Quecksilber.

0,500 Substanz gaben:
0,450 Jodsilber = 48,60 p. C. Jod.
0,165 Schwefelquecksilber = 28,40 p. C. Quecksilber.

oder:

1 Atom	Stibäthylium	245	23,27		
3 „	Quecksilber	300	28,49	29,30	28,40
4 „	Jod	508	48,24	49,00	48,60
		1053	100,00		

Diese Doppelverbindung ist in Wasser und in Aether *unlöslich*, sie löst sich aber, jedoch auch nur schwierig,

in kochendem Weingeist. Während des Abkühlens krystallisirt sie in weissen säulenförmigen Krystallen. Sie zeigt einige interessante physikalische Erscheinungen. Bringt man nämlich die weissen Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändern, in Wasser von ungefähr 70°, so schmelzen sie zu einer hellgelben öligen Flüssigkeit. Lässt man nun das Wasser erkalten, so erstarrt das Salz zu einer weisslichen Masse, an der sich bald einzelne rothe Flecke zeigen, und die nach einiger Zeit ganz roth wird. Bisweilen bleiben einzelne Theile noch gelblich weiss, durch Berührung aber und durch Ritzen gehen sie schnell in den rothen Zustand über. Löst man die rothgewordene Verbindung von Neuem in kochendem Weingeist, so krystallisirt sie wieder weiss, ohne sich weiter zu verändern. Es ist daher auffallend, dass nur die geschmolzene Verbindung beim Erkalten in die rothe Modification übergeht. Die weissen Krystalle sind schöne durchsichtige hexagonale Säulen, während die rothen dem regulären System anzugehören scheinen, da sie, unter das Polarisationsmikroskop gebracht, das Licht nicht wieder herstellen.

Bringt man frisch gefälltes Jodquecksilber in eine warme Lösung von Jodstibäthylium, so verändert dasselbe augenblicklich seine Farbe, und fährt man so lange mit dem Eintragen des Jodquecksilbers fort, bis dasselbe seine rothe Farbe beibehält, so befindet sich in der Lösung keine Spur von Jodstibäthylium mehr, und beim Erwärmen schmilzt das Ganze ebenfalls zu einer gelben öligen Flüssigkeit zusammen. Um das in Ueberschuss zugesetzte Jodquecksilber ebenfalls in die Verbindung überzuführen, muss man noch etwas Jodstibäthylium hinzusetzen, und das Ganze mit warmem Wasser längere Zeit schütteln. Diese Verbindung entspricht der Formel:

$$3HgJd + 2(StAe_4)Jd,$$

wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

0,500 Substanz gaben:

0,411 Jodsilber = 44,32 p. C. Jod.
0,121 Schwefelquecksilber = 20,86 p. C. Quecksilber.

0,500 Substanz gaben:

0,413 Jodsilber = 44,52 p. C. Jod.

0,127 Schwefelquecksilber = 21,80 p. C. Quecksilber.

oder:

2 Atom	Stibäthylium	490	34,38		
3 „	Quecksilber	300	21,06	20,86	21,80
5 „	Jod	635	44,56	44,32	44,52
		1425	100,00		

Die Verbindung ist wie die vorhergenannte in Wasser und Aether nicht löslich, löst sich aber, jedoch auch nur schwierig, in kochendem Weingeist. Aus der weingeistigen Auflösung krystallisirt sie in weissen säulenförmigen Krystallen. Schmilzt man sie in warmem Wasser, so erscheint sie in Gestalt einer öligen, hellgelben und durchsichtigen Flüssigkeit, welche zu einer grünlich gelben wachsartigen Masse erstarrt. Eine Umänderung in Roth findet auch nach langem Liegen nicht Statt.

Chlorstibäthylium.

Das Chlorstibäthylium lässt sich auf verschiedene Weisen darstellen, entweder direct durch Sättigung von Stibäthyliumoxyd mit Salzsäure, oder durch doppelte Zersetzung von Jodstibäthylium mit Sublimat. Nimmt man stöchiometrisch genau auf 4 Atome Jodstibäthylium 3 At. Sublimat, so erhält man 3 At. Chlorstibäthylium, welche gelöst bleiben, während die Verbindung von 1 At. Jodstibäthylium mit 3 At. Jodquecksilber sich ausscheidet. In der Lösung kann weder Jod noch Quecksilber nachgewiesen werden. Durch Verdunstung der Lösung erhält man das Chlorstibäthylium krystallisirt. Lässt man eine concentrirte Auflösung desselben unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man schöne lange nadelförmige Krystalle, welche wahrscheinlich wie die Jodverbindung 3 At. Krystallwasser enthalten. Das Salz ist aber noch leichter zerfliesslich wie Chlorcalcium, weshalb eine Bestimmung des Wassers kaum möglich war.

0,410 Substanz bei 100° getrocknet gaben:

0,206 Chlorsilber = 11,13 p. C. Chlor.

0,666 trockner Substanz gaben:

0,343 Chlorsilber = 12,50 p. C. Chlor.

0,772 Substanz gaben:
0,688 Kohlensäure = 33,29 p. C. Kohlenstoff.
0,504 Wasser = 7,76 p. C. Wasserstoff.

0,503 Substanz gaben:
0,619 Kohlensäure = 33,21 p. C. Kohlenstoff.
0,359 Wasser = 7,63 p. C. Wasserstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel:

$$(StAe_4)Cl$$

oder:

1	Atom	Antimon	129	56,03		
16	„	Kohlenstoff	96	34,29	33,29	33,21
20	„	Wasserstoff	20	7,01	7,76	7,63
1	„	Chlor	35	12,67	11,13	12,50
			280	100,00		

Trocknet man das Chlorstibäthylium auf dem Wasserbade aus, so erhält man das wasserfreie Salz als blendend weisses Pulver. Es hat einen intensiv bittern Geschmack, ganz analog dem der Jodverbindung. Auch in Weingeist ist es leicht löslich.

Verbindungen des Chlorstibäthylium mit Chlorquecksilber.

Wie das Jodstibäthylium giebt auch die Chlorverbindung mit dem Chlorquecksilber zwei Doppelsalze. Setzt man zu einer Auflösung von Jodstibäthylium eine Lösung von Sublimat in dem Verhältniss, dass auf 1 Atom des ersteren Salzes 3 Atome des Letzteren kommen, und erwärmt man das Ganze im Wasserbade, so sammelt sich die Joddoppelverbindung in Gestalt eines gelblichen Oeles auf dem Boden an, und aus der wässrigen Lösung krystallisirt während des Erkaltens und Verdunstens die derselben entsprechende Chlorverbindung in weissen blättrigen Krystallen heraus.

0,500 Substanz gaben:
0,430 Chlorsilber = 21,00 p. C. Chlor.
0,260 Schwefelquecksilber = 44,80 p. C. Quecksilber.

0,500 Substanz gaben:
0,412 Chlorsilber = 20,20 p. C. Chlor.
0,254 Schwefelquecksilber = 43,80 p. C. Quecksilber.

0,250 Substanz gaben:

0,204 Chlorsilber = 20,00 p. C. Chlor.

0,123 Schwefelquecksilber = 44,00 p. C. Quecksilber.

entsprechend der Formel:

$$3HgCl + (StAe_4)Jd$$

oder:

1 Atom	Stibäthylium	245	35,66			
3 „	Quecksilber	300	43,67	44,80	43,80	44,00
4 „	Chlor	142	20,67	21,00	20,20	20,00
		687	100,00			

Die Verbindung ist löslich in Weingeist und in Wasser, aber unlöslich in Aether.

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Chlorstibäthylium eine ebenfalls concentrirte Sublimat-Auflösung, so scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches sich von der eben erwähnten Verbindung durch die schwere Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Es entspricht der Formel:

$$3HgCl + 2(StAe_4)Cl,$$

da

0,300 Substanz gaben:

0,226 Chlorsilber = 18,40 p. C. Chlor.

0,110 Schwefelquecksilber = 31,80 p. C. Quecksilber.

0,300 Substanz gaben:

0,227 Chlorsilber = 18,50 p. C. Chlor.

0,112 Schwefelquecksilber = 32,20 p. C. Quecksilber,

oder:

2 At,	Stibäthylium	490	60,73		
3 „	Quecksilber	300	31,92	31,80	32,20
5 „	Chlor	177	18,25	18,40	18,50
		967	100,00		

Doppelverbindung von Chlorstibäthylium mit Platinchlorid.

Setzt man zu einer etwas verdünnten weingeistigen Lösung von Chlorstibäthylium eine Lösung von Chlorplatin, so entsteht kein Niederschlag. Verdunstet man nun langsam die Flüssigkeit, so bilden sich schöne gelbe Krystalle, welche sowohl in Wasser wie in Weingeist ziemlich leicht löslich sind. Die Verbindung ist luftbeständig und entspricht der Formel:

$$3PtCl_2 + 2(StAe_4)Cl.$$

Die Analyse des Salzes wurde auf die Weise vorgeommen, dass zu einer weingeistigen Lösung desselben hlorkalium gesetzt, und das Platinchlorid als Chlorplatinalium niedergeschlagen wurde. Aus diesem wurde dann ie Menge des Chlorplatin und daraus dessen Verbindung it dem Chlorstibäthylium berechnet.

0,500 Substanz gaben:
0,346 Chlorplatinkalium = 69,2 Chlorplatinkalium.
0,500 Substanz gaben:
0,336 Chlorplatinkalium = 67,2 Chlorplatinkalium.
0,699 Substanz gaben:
0,482 Chlorplatinkalium = 68,6 Chlorplatinkalium,

er:

2 At. Chlorstibäthylium	561	52,38	
3 „ Chlorplatin	510	47,62	
	1071	100,00	

Demnach müssen 1071 Theile der Chlorplatindoppelrbindung 3 Atome Chlorplatinkalium geben, gleich 734 68,53 p. C., was mit den gefundenen Resultaten überastimmt.

Bromstibäthylium.

Man erhält das Bromstibäthylium rein, wenn man die issrige Lösung des Stibäthyliumoxydes mit Bromwasserffsäure sättigt, und die Lösung verdunstet. Es krystalirt in nadelförmigen blendend weissen Krystallen, die ch leicht in Weingeist und Wasser auflösen, aber an der ift nicht zerfliessen. Sie enthalten Krystallwasser, welches bei 100° vollständig verlieren.

0,625 wasserfreies Salz gaben:
0,358 Bromsilber = 24,39 p. C. Brom.
0,312 wasserfreies Salz gaben:
0,178 Bromsilber = 24,37 p. C. Brom,

ithin

1 At. Antimon	129	39,71		
16 „ Kohlenstoff	96	29,53		
20 „ Wasserstoff	20	6,15		
1 „ Brom	80	24,61	24,39	24,37
	325	100,00		

Setzt man zu einer Lösung von Stibäthyliumoxyd eine omlösung, so scheidet sich eine röthlich gefärbte ölige

Flüssigkeit aus, und in der farbigen Lösung befindet sich Bromstibäthylium. Löst man die ölige Flüssigkeit in hinreichender Menge Wasser, so entfärbt sie sich beim Eindampfen, und hinterlässt ein krystallinisches Pulver, wahrscheinlich bromsaures Stibäthyliumoxyd.

Stibäthyliumoxyd.

Das Stibäthyliumoxyd erhält man durch Zersetzung des Jodstibäthyliums mittelst frisch gefälltem Silberoxyd. Das Jodstibäthylium kann sowohl in wässriger als in der weingeistigen Lösung angewendet werden. Die von dem Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine Spur Silberoxyd aufgelöst, welches durch vorsichtiges Ausfällen mit Salzsäure entfernt werden kann. Die Lösung wird zuerst auf dem Wasserbade und zuletzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Was zurückbleibt, ist das Hydrat des Oxydes:

$$(StAe_4)O, HO.$$

Es erscheint in Gestalt einer fast farblosen dicken öligen Flüssigkeit, von stark alkalischem und intensiv bitterem Geschmack, und ist überhaupt eine starke Basis. Stark geröthetes Lakmuspapier wird augenblicklich wieder blau. Es löst sich in jedem Verhältniss in Wasser auf, ebenso in Weingeist, aber nicht in Aether. Ammoniak wird sogleich ausgeschieden. Aus Kupferoxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxyd-Salzen wird die Basis gefällt, und die Niederschläge sind in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich. Ebenso verhalten sich die Salze des Manganoxydul, Eisenoxydul und Chromoxydes, so wie diejenigen der Bittererde. Der Niederschlag, welcher in Zinkoxyd- und Thonerdesalzen hervorgebracht wird, ist in einem Ueberschuss des Stibäthyloxydes wieder löslich. Kalk und Barytsalze werden von dem Stibäthyliumoxyd nicht zersetzt. Das Stibäthyliumoxyd ist etwas flüchtig. Auf dem Wasserbade erhitzt bilden sich dicke weisse Nebel, versucht man aber, das Oxyd zu destilliren, so wird es zersetzt. Die Zusammensetzung des Oxydes wurde berechnet aus seinen Salzen:

1	At. Antimon	120	50,99
16	„ Kohlenstoff	96	37,95
20	„ Wasserstoff	20	7,90
1	„ Sauerstoff	8	3,16
		253	100,00

Das Hydrat besteht aus:

1	At. Stibäthyliumoxyd	253	96,56
1	„ Wasser	9	3,44
		262	100,00

Es verbindet sich mit sämmtlichen Säuren, und giebt mit denselben neutrale und saure Salze, die sowohl direct als auch durch doppelte Zersetzung erhalten werden können. Sämmtliche Salze sind in Wasser löslich, und die meisten zerfliessen schon an der Luft. Sie schmecken intensiv bitter, und sind sämmtlich auch in Weingeist löslich.

Schwefelsaures Stibäthyliumoxyd.

Das schwefelsaure Salz erhält man am besten durch Zersetzung des schwefelsauren Silberoxydes mittelst Jodstibäthylium, indem man beide Verbindungen nach ihren Mischungsgewichten zusammenbringt. Es ist nicht nöthig, das schwefelsaure Silberoxyd vorher in Wasser zu lösen. Man zerreibt dasselbe zu einem feinen Pulver, und schüttelt es mit der warmen Lösung des Jodstibäthyliums. Die Zersetzung geht augenblicklich von Statten, und nach dem Abdampfen der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung erhält man das Salz in Krystallen. Es ist jedoch so leicht zerfliesslich, dass es augenblicklich, wenn es an die Luft kömmt, Wasser anzieht. Lässt man es unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich kleine harte Krystalle, welche wasserfrei sind. Um die zu analysirenden Quantitäten abzuwägen, muss man dieselben mehrere Tage lang unter der Luftpumpe in einem Uhrglase stehen lassen, und so wie man es aus der Glocke herausnimmt, sogleich mit einem zweiten Uhrglase zudecken und durch eine Klammer beide Gläser zusammenhalten.

0,480 Substanz gaben:

0,187 schwefelsauren Baryt = **13,43** Schwefelsäure.

0,160 Substanz gaben:
0,063 schwefelsauren Baryt = 13,56 Schwefelsäure.
0,200 Substanz gaben:
0,087 schwefelsauren Baryt = 13,44 Schwefelsäure,

oder:

1 At.	Stibäthyliumoxyd	253	86,35			
1 „	Schwefelsäure	40	13,65	13,43	13,56	13,44
		293	100,00			

entsprechend der Formel

$$(StAe_4)O + SO_3.$$

Salpetersaures Stibäthyliumoxyd.

Auch diese Verbindung erhält man durch Zersetzung des Jodstibäthyliums mit der entsprechenden Menge salpetersaurem Silberoxyd. Lässt man die auf dem Wasserbade schon etwas concentrirte Lösung unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisirt das Salz in ausgezeichnet schönen farblosen langen Nadeln. In Wasser ist es ebenfalls sehr leicht löslich, und zerfliesst an der Luft, jedoch nicht so schnell wie das schwefelsaure Salz.

Die Bestimmung der Salpetersäure wurde auf die Weise vorgenommen, dass die Verbindung mit einer Auflösung von reinem Aetzbaryt eingedampft und zugleich noch eine geringe Menge kohlensaures Ammoniak hinzugefügt wurde. Der Rückstand wurde sodann in Wasser gelöst, vom kohlensauren Baryt filtrirt, und aus der Lösung der Baryt durch Schwefelsäure niedergeschlagen.

Die Analyse des bei 100° vollkommen ausgetrockneten Salzes gab folgende Resultate:

0,420 Substanz gaben:
0,160 schwefelsauren Baryt = 17,32 p. C. Salpetersäure.
0,412 Substanz gaben:
0,152 schwefelsauren Baryt = 17,17 p. C. Salpetersäure.

Dies führt zu der Formel:

$$(StAe_4)O, NO_5$$

oder:

1 At.	Stibäthyliumoxyd	253	82,43		
1 „	Salpetersäure	54	17,57	17,32	17,17
		307	100,00		

Kohlensaures Stibäthyliumoxyd.

Das kohlensaure Stibäthyliumoxyd stellt, wenn man es durch Eindampfen unter der Glocke der Luftpumpe dargestellt hat, eine zähe Masse dar, die aber momentan zerfliesst, so wie sie an die Luft kommt.

Es entspricht der Formel

$$(StAe_4)O, CO_2$$

oder:

1 At.	Stibäthyliumoxyd	253	92,00
1 „	Kohlensäure	22	8,00
		275	100,00

Ameisensaures Stibäthyliumoxyd.

Bringt man genau nach den stöchiometrischen Verhältnissen eine Lösung von ameisensaurem Bleioxyd mit einer Auflösung von Jodstibäthylium zusammen, so bildet sich ameisensaures Stibäthyliumoxyd und es fällt Jodblei nieder. Beide Lösungen müssen heiss mit einander vermischt werden, und die Lösung noch heiss filtrirt werden. Schon während des Erkaltens scheidet sich dann das ameisensaure Salz in schönen farblosen, durchsichtigen sechsseitigen Nadeln aus. Es ist in Wasser schwer löslich, von Weingeist hingegen wird es leichter aufgenommen. Nach längerem Stehen an der Luft nehmen die Krystalle nach und nach eine gelbliche Färbung an. Die Formel für das Salz ist

$$(StAe_4)O, FoO_3$$

es enthält also:

1 At.	Stibäthyliumoxyd	253	86,84
1 „	Ameisensäure	37	13,16
		290	100,00

Essigsaures Stibäthyliumoxyd.

Diese Verbindung erhält man ganz auf gleiche Weise wie das ameisensaure Salz durch Anwendung von essigsaurem Bleioxyd. Sie stimmt ganz mit der Vorigen überein, nur ist sie in Wasser etwas leichter löslich, zerfliesst aber nicht an der Luft.

Sie entspricht der Formel:

$$(StAe_4)O, AcO_3$$

also:

1 At.	Stibäthyliumoxyd	253	83,23
1 „	Essigsäure	51	16,77
		304	100,00

Sowohl das essigsaure wie das ameisensäure Salz verlieren selbst nach langem Stehen in einer Temperatur von 100° Nichts an Gewicht, krystallisiren also ohne Krystallwasser.

Bernsteinsaures Stibäthyliumoxyd.

Sättigt man die wässrige Lösung der Basis mit Bernsteinsäure, so bleibt nach dem Verdunsten eine syrupdicke Masse, welche einen erwärmenden bitteren Geschmack besitzt, und sich in Wasser und Weingeist sehr leicht auflöst. Selbst nach wochenlangem Stehen in der Wärme konnte die Verbindung nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Sie entspricht der Formel

$$2(StAe_4)O + Su_2O_6$$

oder:

1 At.	Stibäthyliumoxyd	353	71,67
1 „	Bernsteinsäure	100	28,33
		353	100,00

Kleesaures Stibäthyliumoxyd.

Versetzt man eine Lösung von 1 Atom Stibäthyliumoxydhydrat genau mit 1 Atom Kleesäurehydrat, so bleibt nach dem Verdunsten eine krystallinische Masse zurück, die sich äusserst leicht in Wasser löst und einen stark bitteren Geschmack besitzt. Der Gehalt an Kleesäure wurde gefunden, indem man die Lösung mit Chlorcalcium versetzte und den gefällten kleesauren Kalk durch Glühen in kohlensauren Kalk überführte.

0,750 Substanz gaben:

0,130 kohlensauren Kalk = 12,36 p. C. Kleesäure,

entsprechend der Formel:

$$(StAe_4)O, C_2O_3$$

er:

1 At. Stibäthyliumoxyd	253	87,54	
1 „ Kleesäure	36	12,46	12,36
	389	100,00	

Weinsaures Stibäthyliumoxyd.

Ein Atom Oxyd mit einem Atom Weinsäure gesättigt, ebt nach dem Verdunsten der wässrigen Lösung einen rupdicken Rückstand, welcher nach längerem Stehen in nem warmen Raume in grossen Krystallen erscheint, die doch an der Luft sogleich zerfliessen und der Formel:

$$(StAe_4)O, C_4H_2O_5$$

tsprechen; oder

1 At. Stibäthyliumoxyd	253	79,31
1 „ Weinsäure	66	20,69
	319	100,00

Setzt man der Verbindung noch ein Atom Weinsäure , so erhält man nach dem Verdunsten Büschel von nen durchsichtigen Nadeln, die aber ebenfalls an der ıft wieder zerfliessen. Die Formel ist:

$$(StAe_4)O, HO + 2C_4H_2O_5$$

er:

1 At. Stibäthyliumoxyd	253	64,22
1 „ Wasser	9	2,28
2 „ Weinsäure	132	33,50
	394	100,00

Traubensaures Stibäthyliumoxyd

ommt in seinen chemischen Verhältnissen mit dem neuılen weinsauren Stibäthyliumoxyd überein, und wird wie eses durch Sättigen des Oxydes mit Traubensäure geonnen. Es entspricht der Formel:

$$2(StAe_4)O, C_8H_4O_{10} = (StAe_4)O, C_4H_2O_5$$

ler:

1 At. Stibäthyliumoxyd	253	79,31
1 „ Traubensäure	66	20,69
	319	100,00

Schwefelstibäthylium.

Das Schwefelstibäthylium wurde erhalten, indem man e wässrige Lösung des Oxydes mit Schwefelwasserstoff

sättigte und die Lösung bei abgehaltener Luft verdunstete. Als Rückstand blieb eine ölige, gelblich gefärbte, nicht krystallisirende Flüssigkeit, welche sich in Wasser und Weingeist leicht auflöst, und gegen Metallsalze die nämlichen Reactionen zeigt, wie das Schwefelkalium.

Die Formel ist:

$$(StAe_4)S$$

oder:

1	At. Antimon	129	52,50
4	„ Aethylium	96	41,56
1	„ Schwefel	16	6,94
		231	100,00

LXVI.

Notizen.

1) *Ueber die weisse Farbe der Eisenoxyd-Alaune und über die braune ihrer wässrigen Lösungen.*

H. Rose (Ber. d. Berl. Akademie) zeigt, dass bei der Lösung des weissen Eisenoxyd-Alauns das Wasser Säure dem Eisenoxyd entzieht, und ein basisches Eisenoxydsalz bildet, das in vielem Wasser von der gewöhnlichen Temperatur und in wenigem Wasser auch bei erhöhter Temperatur auflöslich sein kann; aus der verdünnten Lösung wird aber das Oxyd als basisches Salz durchs Erhitzen gefällt. Alle basischen Eisenoxydsalze sind aber, sowohl in fester Form als auch in ihren Lösungen gefärbt, von gelb bis braunroth und blutroth; daher die Färbung der wässrigen Lösung des weissen Salzes. Wird der Eisenoxyd-Alaun in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, so kann sich kein basisches Eisenoxydsalz bilden, und die Lösung ist daher farblos.

2) *Verbindungen der Borsäure.*

Die heissen Wasserdämpfe, welche in den Suffionen er toskanischen Maremmen ausströmen, suchen sich bisweilen einen andern Ausweg, und dann findet man die ten Ausströmungsöffnungen mit verschiedenen Salzen usgekleidet, die durch Zersetzung des Gesteins entstanden. . Bechi (Sillim. Journ. (2) XIX, Jan. 1855. No. 55, p. 120) at ein solches Stück eines alten Lagunenkraters unterucht und fand darin drei bestimmt verschiedene Mineralien.

Eines davon enthielt in 100 Theilen:

$\ddot{B}$	51,135
$\dot{C}a$	20,850
$\dot{H}$	26,250
$\ddot{S}i, \ddot{A}l, \dot{N}a$	1,750
$\dot{M}g$	Spur

nd ist demnach $\dot{C}a\ddot{B}_2 + 4\dot{H}$. Es unterscheidet sich von em Hydroborocalcit (Borocalcit) aus Yquique durch einen indergehalt von 2 At. Wasser.

Das zweite enthielt in 100 Th.:

$\ddot{B}$	43,559
$\dot{N}a$	19,254
$\dot{H}$	37,187
$\dot{C}a, \dot{M}g$	Spuren

nd entspricht also der Formel $\dot{N}a\ddot{B}_2 + 6\dot{H}$.

Das dritte war ochergelb, krystallinisch, verlor beim hitzen Wasser und wurde schwarz, schmolz leicht und thielt in 100 Th.:

$\ddot{B}$	47,955
$\ddot{F}e$	36,260
$\dot{H}$	14,016
$\ddot{S}i, \ddot{A}l, \dot{C}a\dot{M}g$	1,769

Diese schon von Beudant bemerkte und von Dufrenoy nd Dana *Lagonit* genannte Verbindung ist also $\ddot{F}e\ddot{B}_3 + 3\dot{H}$.

Vor einiger Zeit fand Herr Larderell in einer alten Lagune Krystalldrusen mit gelblich weissen rhombischen Tafeln, die ähnliche Erscheinungen wie Gyps im polarisirten Licht zeigten. Sie hatten Winkel von 110°6', gaben beim Erhitzen im Kolben Wasser und viel Ammoniak und bestanden aus:

$\ddot{B}$	69,244
$\dot{N}H_4$	12,897
$\dot{H}$	17,859

entsprechend $\dot{N}H_4\ddot{B}_4 + 4\dot{H}$.

Der Verf. nennt dieses Mineral *Larderellit*. In wässriger Lösung verliert es beim Kochen Ammoniak und es scheidet sich ein neues Salz $\dot{N}H_4\ddot{B}_6 + 9\dot{H}$ krystallinisch aus.

Es scheint also, dass manche borsauren Salze unter verschiedenen Umständen sich mit wechselnden Mengen Wasser verbinden können und es giebt ein $\dot{N}a\ddot{B}$ mit 10 und 6 Atomen, ein $\dot{C}a\ddot{B}_2$ mit 6 und 4 At., ein $\dot{N}H_4\ddot{B}_4$ mit 4 und 6 At. $\dot{H}$ (Berzelius).

---

3) *Analyse des Allophans.*

In den grossen Adern von Kupferschwärze in der Grafsch. Polk, Tenn., findet sich als Ueberzug in reichlichen Mengen Allophan trauben- und nierenförmig mit krystallinischem Ansehen, etwas dem Prehnit ähnlich. Das Mineral ist nach C. T. Jackson (Sillim. Amer. Journ. (2) XIX, Jan. 1855. No. 55, p. 119) honiggelb harzglänzend, spröde und leicht pulverisirbar. Im Kolben giebt es Wasser und wird matt und sehr leicht zerreiblich. Vor dem Löthrohr auf Kohle wird es ebenfalls matt und brennt sich weiss, ohne zu schmelzen; mit Soda giebt es ein weisses Email, mit Borax ein farbloses durchsichtiges Glas, in Phosphorsalz ein Kieselskelett. In Salzsäure zersetzt es sich unter Gelatiniren der $\ddot{S}i$ vollständig. Molybdänsaures Ammoniak giebt in der Lösung Reaction auf Phosphorsäure. —

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

		Sauerstoff.
S̈i	19,8	10,28
Ä̈l	41,0	19,17
Ḣ	37,7	33,51
Ċa	0,5	
Ṁg	0,2	
	99,2	

Dies würde nahezu ein Verhältniss im Sauerstoffgehalt der S̈i : Ä̈l : Ḣ = 1 : 2 : 3 sein, also der Formel Ä̈l$_2$S̈i + 9Ḣ entsprechen.

---

4) *Analysen von Feldspathen.*

Um die Mittheilung Kane's, dass die Feldspathe in den irischen Graniten zwischen Dublin und Wicklow vorwaltend Natronfeldspathe seien, zu prüfen, hat J. A. Galraith (Phil. Mag. (4) Vol. IX, Jan. 1855. No. 56. p. 40) eine Reihe Analysen mitgetheilt, deren Material er verschiedenen Localitäten der Kette von Dalkey bis Lug-na-quilla entnommen. Das Resultat dieser Analysen ist folgendes:

	1.	2.	3.	4.
S̈i	64,00	65,40	65,44	65,05
Ä̈l	18,11	17,71	18,36	17,72
Ṁg	0,57	1,77	Spur	Spur
Ċa	Spur	Spur	0,80	0,23
K̇	12,73	10,68	12,34	13,42
Ṅa	3,00	3,26	2,73	2,75
Glühverlust	0,55	0,69	0,52	0,36
	98,96	99,51	100,19	99,53

	5.	6.	7.
S̈i	64,19	63,60	64,48
Ä̈l	18,39	18,84	19,04
Ṁg	0,34	0,40	1,02
Ċa	0,70	Spur	Spur
K̇	11,39	14,33	10,74
Ṅa	2,95	1,92	2,64
Glühverlust	0,58	0,60	0,78
	98,54	99,69	98,70

1. war Feldspath aus den Brüchen v. Dalkey, Grfsch. Dublin, spec. Gew. = 2,540.
2. „ „ „ „ 3 Felsengebirgen, Grfsch. Dublin, spec. Gew = 2,562.
3. „ „ „ Lough Bray, Grfsch. Dublin, spec. Gew. = 2,554.
4. „ „ „ Lough Dan, Grfsch. Wicklow, spec. Gew. = 2,559.
5. „ „ „ Glenmacanass, Grfsch. Wicklow, spec. Gew. = 2,553.
6. „ „ „ Glendalough, Grfsch. Wicklow, spec. Gew. = 2,453.
7. „ „ „ Glenmalur, Grfsch. Dublin, spec. Gew. = 2,560.

Die Analysen dieser Feldspathe widersprechen der Behauptung Kane's sämmtlich und es steht bei Letzterem, seine früheren Angaben durch Analysen zu rechtfertigen.

---

5) *Zusammensetzung des rothen Polyhalits von Vic, Depart. d. Meurthe.*

Dieses dichte ziegelrothe Mineral, welches die Mineraliensammlung der Berliner Universität besitzt, hat G. Jenszch (Pogg. Ann. XCIV, 175) analysirt und es folgendermassen zusammengesetzt gefunden:

Ḣ	6,16
S̈	51,93
Cl	0,18
Ċa	18,20
Ṁg	6,61
K̇	13,99
Ṅa	0,81
S̈i	0,11
F̈e	1,01
Ä̈l	0,39
	99,39

)araus berechnet sich:

$\dot{C}a\ddot{S}$	44,11
$\dot{M}g\ddot{S}$	19,78
$\dot{K}\ddot{S}$	25,87
$\dot{N}a\ddot{S}$	1,69
$\dot{H}$	6,16
NaCl	0,24
$\ddot{S}i$	0,11
$\ddot{\ddot{F}}e$	1,01
$\ddot{\dot{A}}l$	0,39
$\dot{M}g$	0,02
	39,38

s scheint daher zweifellos, dass dieser dichte Poly- dasselbe Mineral ist, wie die Polyhalite von Ischl, d, Hallein und Aussee.

---

alyse des oberflächlichen Bodens aus der Wüste Atacama.

n den Grenzen der Wüste Atacama, einige Meilen Hafen Caldeca im Norden der Republik Chili, hat der weit und breit ein weisses Ansehen, als wäre er von Schnee befallen. Bei näherer Betrachtung findet hn bis auf eine Tiefe von 6—8 Zoll mit einer weissen llinischen Masse bedeckt und unter ihm 1—2 Fuss ndet sich eine reichliche Menge stark mit Salzen an- wängertes Wasser. Kratzt man die weisse Substanz bleibt eine reine Sandfläche, die aber in wenigen en wieder weiss incrustirt ist. Von einigen Stellen . Field (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. VII, 4. p.* 308) lzmasse untersucht und sie in 100 Th. so zusam- esetzt gefunden:

$\dot{N}a$	27,17
$\ddot{S}$	42,60
Cl	9,63
$\dot{C}a$	6,72
$\dot{M}g$	4,75
$\dot{H}$	12,30
$\dot{K}\ddot{\ddot{F}}e$ und $\dot{C}$	Spuren

Daraus berechnet sich:

$\dot{N}a\ddot{S}$	41,77
$\dot{C}a\ddot{S}$	16,32
$\dot{M}g\ddot{S}$	13,75
NaCl	15,60
$\dot{H}$	12,30
	99,74

Die Salzmasse reagirt sehr schwach alkalisch, löst sich völlig in der hinreichenden Menge Wasser nach längerer Digestion, leichter unter Zusatz von Salzsäure, wobei kaum merkliches Aufbrausen eintritt. Beim Erkalten setzt die Lösung viel $\dot{N}a\ddot{S}+10\dot{H}$ in Krystallen ab und man erhält aus dem Boden mehr als sein Gewicht an diesem Salz. —

7) *Die Entstehung der Borsäure und des Ammoniaks in Vulcanen*

schreibt R. Waringto n (*Chem. Gaz.* Novbr. 1854. No. 289. pag. 419) der Zersetzung von Borstickstoff durch Wasserdampf zu. Bekanntlich findet sich sehr reichlich Borsäure in dem Krater von Vulcano (Liparische Inseln) zugleich mit Salmiak in Gestalt schneeweisser Massen. Nach einer Untersuchung des Verf. hing diesen Massen noch unzersetzter Borstickstoff an. (Wie er dieses ermittelt, giebt der Verf. nicht an.)

8) *Die Fluorescenz gewisser Eisen- und Platinsalze.*

Die eigenthümlich blaue Farbe, welche in den Lösungen des sauren schwefelsauren Chinins bekanntlich mit dem Namen Fluorescenz belegt ist, kann man nach Gladstone (*Chem. Gaz.* Novbr. 1854. No. 289. pag. 420) auch an den rothen Eisenoxydsalzen beobachten, die entstehen, wenn ein grosser Ueberschuss derselben zu Meconsäure gesetzt wird, ferner an der blauen Lösung des Eisencyanürcyanids in Oxalsäure, an gallussaurem Eisen und in der rothen Lösung von 2 Aeq. KJ und 1 Aeq. $PtCl_2$.

In den Eisensalzen wird der blaue Schein nicht durch Extra-Spectralstrahlen, wie beim schwefelsauren Chinin hervorgebracht, sondern durch solche, welche bis zu einer gewissen Ausdehnung mit den gewöhnlichen blauen Strahlen zusammenfallen. Ein Versuch mit dem Spectrum lehrte dies.

---

9) *Explodirendes Antimon.*

Als mittelst einer kleinen Smee'schen Batterie von 1 oder 2 Plattenpaaren Antimonchlorid zerlegt wurde, so schied sich auf dem Kupferblech des negativen Pols bei hinreichend schwachem Strom das Antimon in Gestalt einer silberglänzenden Platte aus, die nach 9 Tagen über $^1/_2$ Zoll dick war. Wurde diese Platte mässig geschlagen oder mit harten Körpern, wie Glas oder Metall, gerieben, so trat nach G. Gore (Phil. Mag. (4) IX. No. 56, pag. 73) eine Explosion ein, begleitet von einer kleinen Wolke weissen Dampfs, bisweilen von einem Lichtblitz, und immer von so grosser Wärme, dass Gutta Percha schmolz, Papier anbrannte und Holz versengte. Stets zersprang dabei die Antimonplatte, sofern sie nur homogen und dicht genug war, sich nicht in dünne Stücken zu zerblättern.

Diese Erscheinung wurde ungefähr neun Mal beobachtet und einige Male trat die Explosion selbst in der Flüssigkeit ein, als die Antimonplatte gegen das Glasgefäss gerieben wurde; ein Mal auch, als das Metall zuvor mit verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet und einige Stunden der Luft ausgesetzt gewesen war.

Dieselben Resultate erhält man, wenn die Antimonchloridflüssigkeit (wie sie für pharmaceutische Zwecke bereitet wird) mit ihrem halben Volum gesättigter Salmiaklösung vermischt, der Elektrolyse unterworfen wird.

10) *Ein neues alkalimetrisches Verfahren*

schlägt A. P. Price (Philos. Mag. (4) VIII. Supplem. No. 55. p. 553) vor, indem er mit einer titrirten Oxalsäurelösung die Probe übersättigt und mittelst einer Ammoniaklösung von bestimmten Gehalt rückwärts titrirt. Diese Methode ist jedoch keine neue, sondern im Wesentlichen schon von Mohr (s. dies. Journ. LXIII, 42) angegeben, nur mit dem Unterschied, dass Letzterer statt Ammoniak Natronlösung nimmt. Die alkalischen titrirten Flüssigkeiten bedürfen beide besonderer Schutzvorrichtungen und Price sucht diese darin, dass er das Ammoniak in einer Spritzflasche mit zwei Röhren aufbewahrt, an deren einer ein Kautschuckbeutel befestigt ist, durch dessen Zusammendrücken man das Ammoniak ausfliessen lassen kann [die bekannte Vorrichtung, deren wir uns in Deutschland jetzt häufig an Pipetten bedienen, d. Red.]. Das andere Rohr wird mit einer einseitig verschlossenen Kautschuckröhre überzogen und so verstopft.

Jedenfalls scheint Mohr's Wahl des Alkalis vorzüglicher zu sein bei gleich sicherm Schutz gegen Kohlensäure, da in Price's Apparat immer so viel Raum über der Flüssigkeit vorhanden ist, dass sich darin Ammoniakgas ansammeln kann und sei es auch nur im Kautschuckbeutel und der geringere Ammoniakgehalt in der titrirten Flüssigkeit wegen des kleinen Atomgewichts des Ammoniaks grössere Fehler veranlasst.

Gegen Price's Verfahren macht J. Higgin (Chem. Gaz. Decbr. 1854. No. 291, p. 452) folgende Einwendung: Da bekanntlich Oxalsäure das Chlornatrium zersetzt und $\dot{Na}\ddot{C}_4$ bildet, so wird bei der Titrirung mehr Oxalsäure verbraucht, als dem $\dot{Na}\ddot{C}$ entspricht, weil die käufliche Soda immer mehr oder weniger NaCl enthält.

---

11) *Ermittellung des freien Broms neben Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff.*

Nach neuern Versuchen von Grev. Williams (Chem. Gaz. Novbr. 1854. No. 290, p. 432) lässt sich freies Brom

mittelst alkoholischer Lösungen von Terpenthinöl besser quantitativ bestimmen, als durch Silbersalze, und etwa beigemengte HCl oder HBr sind nicht hinderlich.

Das Terpenthinöl zu diesem Zweck muss völlig rein dargestellt werden und die titrirte Lösung erhält man durch Zusammenmischen von 10 Th. des Oels mit 90 Th. Alkohol dem Gewicht nach. Sie wird aus irgend einer zweckmässigen Burette zu der in einem verschlossenen Gefäss befindlichen bromhaltigen Flüssigkeit hinzugesetzt (und letztere nach jedem Zusatz stark geschüttelt), bis Entfärbung eingetreten. Nach vollendeter Operation wägt man die Bürette zurück und berechnet aus dem Gewichtsverlust die Menge Brom, denn 10 Th. enthalten 1 Th. Terpenthinöl, also 340 Th. entsprechen 80 Th. Brom = 1 Aeq.

Folgende Versuche geben Anhaltepunkte zur Vergleichung. In jedem wurden 47,7 C. C. Bromwasser angewendet.

I.

Verbrauchtes Terpenthinöl.	Entsprech. Brom.	Erhaltenes AgBr.	Entsprech. Brom.
1,77	4,16	9,75	4,15
1,77	4,16	9,76	4,15
1,85	4,35	9,75	4,15
1,85	4,35	10,02	4,26
1,80	4,23	10,12	4,30
1,80	4,23	10,23	4,35
1,77	4,16		Mittel 4,226
1,77	4,16		
	Mittel 4,225		

II. 47,7 C. C. Bromwasser von anderer Bereitung lieferten folgendes Ergebniss:

Verbrauchtes Terpenthinöl.	Entsprech. Brom.	Erhaltenes AgBr.	Entsprech. Brom.
4,12	9,69	22,02	9,37
4,05	9,53	22,42	9,54
	Mittel 9,61	22,44	9,54
			Mittel 9,48

III. 47,7 C. C. eines Bromwassers, welches aus vorigem, mit dem gleichen Volum mässig starker Bromwasserstoffsäure versetzt, bestand:

Verbrauchtes Terpenthinöl.	Entsprechend Brom.
4,05	9,53
3,92	9,22
	Mittel 9,375

Das Mittel aus 3 Silberbestimmungen vor dem Zusatz der HBr war 9,480.

IV. 47,7 C. C. Bromwasser von No. H, mit dem gleichen Volum stärkster Chlorwasserstoffsäure vermischt, gab folgendes Resultat:

Verbrauchtes Terpenthinöl.	Entsprechend Brom.
4,20	9,88
4,12	9,69

Mittel vor dem Zusatz von HCl 9,48.

---

12) *Quantitative Bestimmung der Salpetersäure und Essigsäure.*

Nachstehende Methode empfiehlt J. H. Gladstone (Chem. Gaz. Oct. 1854. No. 288, p. 398) als hinreichend genau für die meisten Zwecke:

Man bringt die in wenig Wasser gelöste zu untersuchende Substanz in eine tubulirte Retorte (die wenigen unlöslichen basisch salpetersauren Salze trägt man gepulvert ein) und giesst dazu einen Ueberschuss von $\dot{H}\ddot{S}$. Das Destillat wird in einer kalten Vorlage in Wasser aufgefangen, welches $\dot{B}a\ddot{C}$ enthält, und die Destillation so lange fortgesetzt, bis Schwefelsäuredämpfe sich zeigen und in der Vorlage ein dicker weisser Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit der Vorlage wird gekocht, filtrirt und aus dem Filtrat, wenn man nicht durch Verdampfen $\dot{B}a\ddot{\ddot{N}}$ erhalten will, durch $\ddot{S}$ gefällt und aus $\dot{B}a\ddot{S}$ die $\ddot{\ddot{N}}$ berechnet.

Bei diesem Verfahren wird natürlich vorausgesetzt,

1) dass die angewendete Schwefelsäure keine Salpetersäure enthalte,

2) dass die Retorte nur mässig erhitzt werde, damit nicht $\ddot{N}$ sich bilde,

3) dass man alles Uebers pritzen aus der Retorte verhüte.

Bei direkten Versuchen mit reinem $\dot{K}\ddot{\ddot{N}}$ betrug die erhaltene $\ddot{\ddot{N}}$ nicht ganz 1 p. C. weniger als die Rechnung verlangte. Aber kleine Mengen salpetersaurer Salze, *andern* Salzen beigemischt, lassen sich schärfer bestimmen.

Es versteht sich von selbst, dass diese Methode nicht anwendbar ist, wenn andere flüchtige Säuren, die mit Ba lösliche Salze bilden, neben Salpetersäure anwesend sind.

Dasselbe Verfahren dient auch zur Bestimmung der Essigsäure.

---

13) *Ueber den Gehalt des Regenwassers an Ammoniak und Salpetersäure und deren Ermittelung.*

Die Methoden, deren sich J. B. Lawes und J. H. Gilbert (*Chem. Gaz.* Novbr. 1854. No. 289, p. 415) bedienten, waren folgende:

1. 200—300 Pfund Regenwasser wurden unter Zusatz von etwas Kalihydrat zur Hälfte abdestillirt. Das Destillat wurde so lange fractionirt auf dieselbe Weise, bis endlich eine zur freien Verdunstung angemessene Menge übrig blieb, die mit einem bekannten Gewicht $\dot{H}\ddot{S}$ versetzt und nach bekannten Methoden mit Alkali austitrirt wurde. Dieses Verfahren giebt gute Resultate, ist aber sehr umständlich.

2. Sie bedienten sich Boussingault's Methode (s. dies. Journ. LIX, 317), indem sie mehrere Litres Wasser erst zur Hälfte abdestillirten und die einzelnen Theile dieser bei neuer Destillation auffingen und jeden für sich titrirten.

Die monatlichen Untersuchungen des während eines Jahres zu Rothamsted gefallenen Regens ergaben, dass das Regenwasser ungefähr $^1/_{1000000}$ Ammoniak enthielt. Sonst fanden sie dieselben Beziehungen zu Wind und Wetter wie Boussingault in seinen Untersuchungen der Regenwässer.

Im Allgemeinen waren die Gewitterregen ärmer an Ammoniak, dafür reicher an Salpetersäure und die Verf. meinen, dass die Fruchtbarkeit der Regenwässer, soweit deren Stickstoffgehalt sie liefert, mehr durch die Salpetersäure, als durch das Ammoniak bedingt sei.

Die Methode der Salpetersäure-Bestimmung bestand darin, dass die Verf. das Wasser mit einem kohlensauren

Alkali mehrmals zur Trockne dampften und zuletzt den Rückstand mit Cu verbrannten und den Stickstoff nach Volumen bestimmten. Sie sind aber mit den so erlangten Resultaten nicht zufrieden und theilen desshalb dieselben nicht mit.

---

14) *Analysen einiger Mineralien.*

In dem krystallinischen Dolomit der Walliser Alpen fand Sartorius v. Waltershausen (Pogg. Ann. XCIV, p. 115) mehrere Mineralien, die er mit Herrn Uhrlaub chemisch untersucht hat, und zwar Schwefelmetalle und Sauerstoffsalze.

Unter den Grauerzen jenes Dolomits finden sich unter einander im Ansehn ähnliche und als compacte Stücken leicht zu verwechselnde Mineralien, die aber in der Krystallform (wo sie ausgebildet ist) und in der chemischen Zusammensetzung verschieden sind. Den schon von Damour beschriebenen Dufrenoysit $\dot{P}b_2\dddot{A}s$, welcher im regulären System krystallisirt, fand der Verf. nicht so zusammengesetzt und er behauptet, dass die Formel $\dot{P}b_2\dddot{A}s$ einem andern Mineral angehört.

Die Analyse eines grössern Stücks, auf welchem stahlgraue-eisenschwarze glänzende Granatoëder sassen, und welches das Bruchstück eines grossen Krystalls zu sein schien, ergab in 100 Th.:

S	27,546
As	30,059
Ag	1,229
Pb	2,749
Cu	37,746
Fe	0,824
	100,153

Das Verhältniss des S : As : Cu ist = 4,2 : 1 : 3 und der Vf. zieht daraus die Formel $\dot{C}u\ddot{A}s + \dot{C}u$, welche er selbst sehr ungewöhnlich findet, da $\ddot{A}s$ bisher noch nicht in Verbindung vorkam. Dass dieses Mineral nicht mit dem Damour's identisch sein könne, bewies ausserdem das nie-

drigere spec. Gew., welches im Mittel aus drei Versuchen 4,477 betrug. Dennoch behält der Verf. den Namen *Dufrenoysit* für dasselbe bei.

Ueber diesem fanden sich in den Grauerzen rhombische Krystalle, die blaugrau-zinnweiss oder stahlgrau-eisenschwarz, faserig, nadelförmig und äusserst spröde waren. Bruchstücke davon mit einem spec. Gew. = 5,393 hatten folgende Zusammensetzung:

S	25,910
As	28,556
Pb	44,564
Ag	0,424
Fe	0,448

Diese Zahlen geben kein einfaches Verhältniss, denn das Verhältniss der Atomquotienten von S:As:Pb ist = 1,62:0,38:0,43*). Der Verf. construirt sich daher eine Formel aus $\dot{P}b\dddot{A}s$ und $\dot{P}b_2\dddot{A}s$, welche in dem Verhältniss von 3,124 des erstern zu 1 des letztern der gefundenen Zusammensetzung entsprechen d. h. mit andern Worten es ist ein Gemenge zweier Mineralien. Von den Gemengtheilen nennt der Verf. $\dot{P}b\dddot{A}s$ *Arsenomelan*, obwohl diese Verbindung bisher noch nicht isolirt und rein bekannt ist, aber der Verf. tröstet sich damit, dass sie bei sorgfältigerem Nachsuchen noch gefunden werden wird. Der zweite Gemengtheil $\dot{P}b_2\dddot{A}s$ ist der von Damour analysirte sogenannte Dufrenoysit, den der Verf. nun mit dem neuen Namen Skleroklas (seiner Sprödigkeit halber) belegt. Diese Namenveränderung hat der Verf., wie es scheint, desshalb vorgenommen, damit für den Dufrenoysit das Auftreten im regulären Krystallsystem erhalten bleibe, weil ihm Damour dies einmal zugeschrieben hatte. Der Skleroklas hat mit dem Federerz ($\dot{P}b_2\dddot{S}b$) analoge Zusammensetzung und, wie sich der Verf. an einem Exemplar Federerz von Andreasberg überzeugte, gleiches Krystallsystem.

Die ferneren Analysen jenes Erzes gaben das Resultat:

*) Im Original scheint hier ein Druckfehler obzuwalten, denn es steht daselbst 0,34, oder der Verf. hat sich verrechnet. D. Red.

	a.		b.	
S	24,658	24,926	23,949	23,785
As	25,740	26,021	26,458	26,275
Pb	47,586	48,105	49,657	49,316
Ag	0,938	0,948	0,629	0,624
	von 5,405 spec. Gew.		von 5,469 spec. Gew.	

Daraus berechnet der Verf. $a = 1\dot{P}b\dddot{A}s + 1{,}234\,\dot{P}b_2\dddot{A}s$ und $b = 1\dot{P}b\dddot{A}s + 0{,}966\,\dot{P}b_2\dddot{A}s$ und knüpft daran Betrachtungen über den Gruppen-Isomorphismus, durch dessen Annahme allein der Verf. eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Resultaten von Analysen und Formeln, die nicht gut dazu passen, herzustellen glaubt.

Unter den Sauerstoffsalzen des Walliser Dolomits fand sich auch eine neue Verbindung, welche der Verf. *Hyalophan* nennt. Dieses Mineral liegt in einzelnen oder zu zwei bis drei verwachsenen Krystallen in Höhlen, hat monoklinoëdrische Gestalt und gleicht sehr dem Adular. Es wird von concentrirter Säure kaum angegriffen, enthält nur Spuren flüchtiger Körper (Wasser?) und hat im Mittel aus 2 Analysen folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

		Sauerstoff.		Verhältniss.
$\ddot{S}i$	24,127	12,53		$6^1/_4$
$\ddot{A}l$	49,929	23,34		$11^2/_3$
$\dot{C}a$	1,570	0,448		
$\dot{M}g$	0,420	0,165	2,08	1
$\dot{N}a$	5,742	1,473		
$\dot{B}a$ (und $\dot{S}r$?)	14,403			
$\ddot{S}$	2,702			
$\dot{H}$	0,650			
	99,543			

Daraus ergiebt sich das Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \ddot{A}l : \ddot{S}i$ nahezu $= 1 : 12 : 6$, oder genauer $6 : 70 : 37^1/_2$. Wie daraus der Verf. die Formel $5\ddot{S}i\ddot{A}l_3 + 3\ddot{S}i\dot{R}_2 + \ddot{S}\,\dot{B}a$ gewinnen konnte, ist nicht ersichtlich, selbst wenn man nach den von ihm zu Grunde gelegten Atomgewichten rechnet ($\ddot{S}i = 572{,}299$, $\ddot{A}l = 641{,}80$, $\dot{N}a = 387{,}17$, $\dot{C}a = 351{,}65$, $\dot{M}g = 150{,}19$??).

15) *Analysen einiger Kupfer-Zink-Legirungen.*

Als bei der Darstellung von Messing die gewöhnlichen Verhältnisse der Metalle genommen aber dazu altes Messing von nicht bekannter Zusammensetzung zugemischt war, bildete sich in einem der Gussstücke eine ganz andere Legirung in der gelben.

Dieselbe war auf frischem Bruch glänzend silberweiss und reflectirte das Licht so gut wie Spiegelmetall. Sie war so spröde, dass man sie leicht pulverisiren konnte und das Pulver sah dunkelgrau aus. Der Bruch war muschlig und die Oberfläche lief an der Luft nach einiger Zeit gelb an. Spec. Gew. = 8,09 bei 15,5° C. Sie löste sich unter Wasserstoffentwicklung vollständig in Salzsäure auf.

Da die Bestimmung des Kupfers nach Fuchs' Methode nicht glückte so wurde die Lösung mit HS gefällt und das Cu wie gewöhnlich durch KH u. s. w. Die Analyse ergab in 100 Th. nach D. Forbes (Chem. Gaz. Octob. 1854. No. 288, p. 393.)

Cu	46,51	Cu_7	46,17
Zn	53,49	entsprechend Zn_8	53,83

Die gelbe Legirung hatte krystallinischen Bruch, war aber nicht spröde und sah wie gewöhnliches Messing aus, nur war der Bruch mehr körnig als faserig. Das spec. Gew. betrug 7,94—8,00. Die Analyse ergab in 100 Th.:

Cu	56,91	Cu_4	43,34
Zn	43,09	entsprechend Zn_3	56,66

Als Forbes gleiche Aeq. Kupfer und Zink mit einem kleinen Ueberschuss (4 p. C.) von Zink zusammenschmolz, erhielt er eine gelbe Legirung, die auf dem Bruch grobkörnig war und hämmerbar schien, wenigstens im heissen Zustande.

Beim Zusammenschmelzen von 4 Aeq. Cu und 3 Aeq. Zn entstand eine weisse Legirung nicht ganz so glänzend wie die erste und mehr krystallinisch auf dem Bruch.

Es ist bemerkenswerth, dass so kleine Schwankungen in der Menge beider Metalle so sehr verschiedene Produkte liefern.

16) *Einwirkung der Gallussäure und Gerbsäure auf Eisen und Thonerdebeizen.*

Nach Versuchen von Calvert (*Chem. Gaz.* Nov. 1854. No. 290, p. 440) beruht die Unanwendbarkeit der Gallussäure bei gewissen Färbeoperationen, wo Gerbsäure mit Vortheil gebraucht wird, auf Folgendem:

Die Gallussäure reducirt die Eisenoxydsalze zu Oxydulsalz, mit denen sie ein farbloses Salz bildet, also kann sie keine schwarze Farbe erzeugen, was entschieden die Gerbsäure thut.

Die Gallussäure löst Thonerdehydrat auf, trennt also die Thonerdebeizen von dem Zeuge, worauf sie befestigt waren. Sie löst aber auch Eisen auf.

Dass die Extracte von gerbstoffhaltigen Materialien allmählich ihr Färbevermögen verlieren, beruht offenbar auf der Umänderung der Gerbsäure in Gallussäure.

Literatur.

Die reine Chemie in ihren Grundzügen dargestellt von Wilhelm Delffs, Dr. d. Med. u. Phil., ord. Prof. d. Chemie a. d. Universität zu Heidelberg. Zweiter Theil. Organische Chemie. Dritte umgearbeitete Auflage. Erlangen. Verlag v. Ferd. Enke. 1855.

Berichtigungen.

In der Abhandlung von A. Petzholdt „über die Ursache der grauen Färbung der neptunischen Gesteine, insbesondere der Dolomite“, dies. Journ. Bd. LXIII, S. 193, ist:

Zeile	2	im	Texte	„grau“	statt	„grün“
„	3	„	„	„Liv-“	„	„Fin-“
„	4	„	„	„Liv-“	„	„Fin-“
„	7	„	„	„grau“	„	„grün“
„	7	„	„	„Liv-“	„	„Fin-“

zu lesen.

Fig. 1.

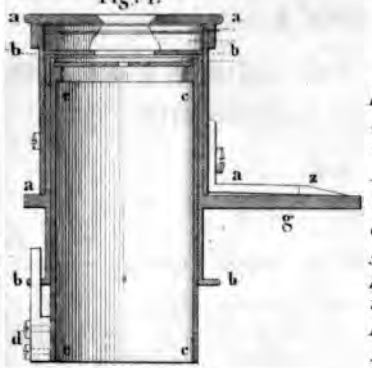


Fig. 1. a a a a der Deckelcylinder, Turmalincylinder, oben mit dem Schraubendeckel, in 1. der Turmalin, in 2 die Calcitplatte, z. der Zeiger.
b b b b der Gradbogencylinder, in g. der Gradbogen, Fig 2. c c c c der Krystallträger. Drehcylinder, oben in 3 die Krystallplatte, in d. ein Schieber zur Verbindung mit dem Gradbogencylinder
Fig 3. eine Trägerplatte mit der Quadratzeichnung, ein Krystallblättchen mit den Seiten a' b' mit a b des Quadrates eingestellt.
Fig 4. Das Instrument mit dem Schraubenring aufgestellt.

Fig. 3.

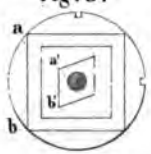


Fig. 4.

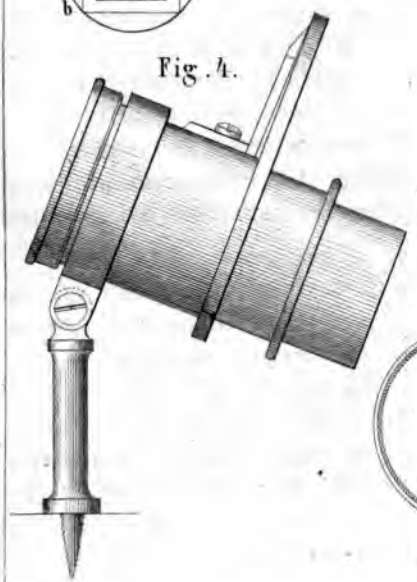
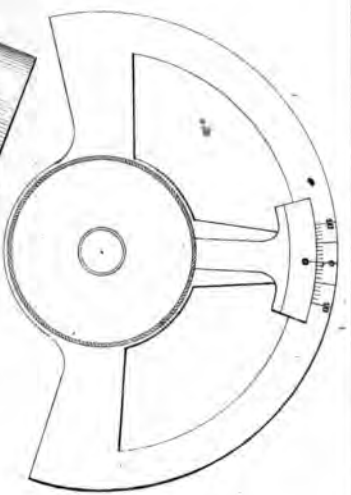


Fig. 2.



v. Kobell's Stauroskop

H. Hansch lith. Anst. Leipzig

LXVII.

Ueber die Produkte der trocknen Destillation thierischer Substanzen.

Von

Thom. Anderson.

(Philos. Magaz. (4) IX, No. 57. p. 145.)

(Fortsetzung von Bd. LIV, 45.)

In den frühern Theilen meiner Untersuchung über die trocknen Destillationsprodukte thierischer Substanzen habe ich vollständig die Methode angegeben, nach welcher das rohe Material behandelt ist. Ich zeigte das Vorhandensein von drei verschiedenen Reihen von Basen, für deren eine Methylamin der Typus ist, für deren zweite das Picolin ein Beispiel ist und für die dritte ist vorläufig der Name Pyrrholbasen gewählt. Ausser diesen wurde auch Anilin nachgewiesen, aber es blieb unbestimmt, ob allein oder begleitet von den andern Gliedern seiner Reihe, da keines dieser hinreichend charakteristische Erscheinungen darbietet, um in Gemischen erkannt zu werden.

Meine Aufmerksamkeit ist hauptsächlich auf die Glieder der Picolinreihe gerichtet gewesen, da sie das erste Beispiel des Isomerismus organischer Basen (mit der Aniinreihe) darboten. Im zweiten Theil meiner Untersuchung beschrieb ich drei Glieder der erwähnten Reihen Pyridin $C_{10}H_5N$, Picolin $C_{12}H_7N$ und Lutidin $C_{14}H_9N$, von denen die beiden letzteren mit Anilin und Toluïdin isomer sind. Es schien ferner, dass im Dippel'schen Oel Basen von höherem Atomgewicht und höherem Siedepunkt als Lutidin vorhanden seien. Diese Vermuthung bestätigte sich, wie ich im Nachfolgenden zeigen werde.

Setzt man die Destillation der verschiedenen Produkte, wie sie nach dem frühern Verfahren erhalten wurden, fort und zwar jenseits 150° C., so vermindert sich der Platingehalt der aus den Produkten dargestellten Platinsalze

allmählich mit steigendem Siedepunkte der Destillate. Da, so viel wir jetzt wissen, die Siedepunkte homologer Verbindungen für jede Zunahme um C_2H_2 sich um 19° C. erhöhen, so suchte ich natürlich die nächste höhere Basis der Reihe in der Flüssigkeit von 170° C. Siedepunkt. Aber selbst nach wiederholten Rectificationen gab doch die darin enthaltene Base noch starke Reactionen auf Anilin und das daraus gewonnene Platinsalz hatte nicht viel weniger Gehalt an Platin als Lutidinsalz. Da also eine Trennung vermittelst Destillation ohne unmässigen Aufwand an Zeit, Arbeit und Material nicht zu erwarten stand, versuchte ich sie durch Krystallisation zu erreichen. Denn da ich bemerkt hatte, dass die andern Glieder der Picolinreihe sehr leicht lösliche, sogar deliquescirende Salze mit Oxalsäure lieferten, so glaubte ich würde das schwach lösliche und äusserst leicht krystallisirende oxalsaure Anilin leichter von den Oxalaten der andern Basen zu scheiden sein. Dies bestätigte sich aber nicht. Denn weder aus den Destillaten von 170° noch aus denen von 180° C. Siedepunkt konnte eine Spur oxalsaures Anilin krystallisirt erhalten werden, obwohl beide stark darauf reagirten. Sowohl die wässerige, als die alkoholischen Lösungen gaben verdampft nur einen dicken Syrup und ich schloss daraus, dass nur sehr wenig Anilin vorhanden und in seinen Eigenschaften durch die Salze der andern Basen maskirt sei.

Da die Beständigkeit der Picolin-Basen nach meinen frühern Versuchen sehr gross ist, so versuchte ich das Anilin durch starke Salpetersäure zu zerstören. Als die Base von 170—172° Siedepunkt schnell mit einem Ueberschuss von Salpetersäure vermischt wurde, entwickelte sich viel Wärme, und als der Antheil von 180° Siedepunkt so behandelt wurde, entstand beinahe eine Explosion und man darf nur die Base tropfenweis in die kühle Salpetersäure giessen. Die saure Flüssigkeit färbt sich dunkelroth, entwickelt beim Kochen reichlich rothe Dämpfe und einen Geruch nach bittern Mandeln. Nach beendigter Einwirkung und Zusatz von Wasser trübt sich die Flüssigkeit und setzt ein dickes röthlichgelbes Oel ab von Ge-

ruch und ähnlichen Eigenschaften wie Nitrobenzid. Die Quantität dieser mit etwas eines harzigen Körpers gemischten Substanz ist aber nicht bedeutend, daher habe ich sie nicht reinigen und näher prüfen können. Obwohl ihr Auftreten bei ähnlicher Einwirkung auf reines Anilin bisher noch nicht beobachtet ist, so kann sie sich doch sehr wohl dabei bilden; aber noch hat Niemand seine Aufmerksamkeit darauf gerichtet und grössere Mengen Anilins dafür geopfert.

Die saure Lösung der unzersetzten Base wurde Behufs der Abscheidung des Oels durch ein nasses Filter gegossen und das Filtrat einige Zeit gekocht. Bei ihrer Sättigung mit Kali und nachheriger Destillation ging Wasser über und auf dessen Oberfläche schwamm eine ölige Base. Auch diese lieferte ein Platinsalz mit noch zu hohem Platingehalt für die gesuchte Substanz. Sie fing bei 160° C. an zu sieden, enthielt also noch viel Lutidin, und erst der letzte Antheil gab ein mit der Theorie übereinstimmendes Platinsalz. Es war klar, dass viel Lutidin bei einer Temperatur über seinem Siedepunkte durch die Anwesenheit des Anilins zurückgehalten war und erst nach Zerstörung des letztern bei seinem gewöhnlichen Kochpunkte überging. Daher wurden nun die übrigen anilinhaltigen Antheile ebenso behandelt und die unzersetzten Basen, die $^1/_2$—$^2/_3$ der ursprünglichen Menge betrugen, der fractionirten Destillation unterworfen. Das Produkt zwischen 170 und 172° C. enthielt noch viel Lutidin und zeigte beim Umdestilliren eine zeitlang constante Temperatur bei 179° C. Das zwischen 177° und 182° C. Uebergehende wurde für sich aufgesammelt und lieferte nach einigen Rectificationen eine Portion von 178—180° Siedepunkt, die sich als eine reine Basis auswies. Dieser gab ich den Namen Collidin.

Das *Collidin* stellt eine durchsichtige, farblose, ölähnliche Flüssigkeit dar, die man lange in nur halb vollgefüllten Flaschen aufbewahren kann, ohne dass sie sich färbt. Sie raucht, wenn man ihr einen in Salzsäure getauchten Glasstab nähert, ist unlöslich in Wasser löst aber ein wenig Wasser auf. Spec. Gew. = 0,921. Siedepunkt

ntsprechend der Formel $C_{16}H_{11}NHCl + PtCl_2$, also völlig beinstimmend mit der Zusammensetzung der Basis.

Die übrigen Salze sind nicht besonders untersucht, la sie keinerlei Art Interesse darboten.

LXVIII.

Ueber die beim Rösten des Flachses entwickelten Gase und die Zusammensetzung der gehechelten Flachsfaser.

Von

J. F. Hodges.

(*Chem. Gaz.* Decbr. 1854. No. 291, p. 457.)

Die Aufmerksamkeit des Verf. war hauptsächlich auf die Prüfung der Methode gerichtet, Flachs mittelst erhitzten Wassers zu rösten, die im nördlichen Irrland durch den Amerikaner Schenck eingeführt ist und gewöhnlich das Heiss-Wasser-Verfahren heisst.

Die chemischen Aenderungen, welche beim Rösten des Flachses in Wasser von 32° C. vor sich gehen, sind wesentlich nicht andere, als beim gewöhnlichen Rösten in freier Luft, nur beschleunigt das warme Wasser den Process, und in so fern ist Schenck's Verfahren eine wirkliche Verbesserung. Der Gährungsprocess ist begleitet von der Bildung einer beträchtlichen Menge Buttersäure.

Die Untersuchung der Gase, die sich dabei entwickeln, wurde theils in den Röstwerken nahe bei Belfast, theils in eigens angestellten Versuchen in Queen's College, wo mittelst Wasserdampf die nöthige Wärme erhalten wurde, vorgenommen. Sie geschah nach Bunsen's Methode durch Absorption der C̈ mittelst K̈kügelchen und nachherige Verpuffung mit H im Eudiometer. Die Gase bestanden aus:

C	22,29 p. C.
H	44,30 „
N	33,41 „

Weder Kohlenoxyd, noch Kohlenwasserstoff, noch Schwefelwasserstoff konnten entdeckt werden.

Die Zusammensetzung der gehechelten Flachsfaser hat man früher allgemein nahezu als die der reinen Cellulose betrachtet. Sie ist aber, wie schon vor einigen Jahren nachgewiesen wurde, nicht so rein, sondern enthält nicht nur noch einen Antheil unorganischer Salze, sondern auch in den Zellen einen ansehnlichen Betrag von stickstoffhaltigen und andern Verbindungen der rohen Flachspflanze. Folgendermassen wurde dies ermittelt:

Die klein geschnittene Faser wurde bis zur Erschöpfung mit kaltem Wasser ausgezogen, die Lösung abgeseiht, filtrirt und gekocht. Es entstand dabei eine Trübung und bei Zusatz von ein wenig Essigsäure schied sich Caseïn aus, welches gewaschen und getrocknet wurde. In dem Filtrat, nachdem es zur Syrupsdicke eingedampft, brachte Alkohol einen dicken grauen Niederschlag hervor, der ebenfalls gewaschen und getrocknet wurde. Die alkoholische Flüssigkeit färbte sich beim Verdampfen orange und hinterliess einen rothbraunen Rückstand, der erhitzt einen Caramelgeruch verbreitete, gelöst süss schmeckte und Reactionen auf Zucker gab. Die verschiedenen Niederschläge wurden nach dem Wägen verbrannt und die Asche von jedem bestimmt.

Die Stickstoffbestimmung, nach Will's Methode ausgeführt, ermittelte den ganzen Stickstoffgehalt des getrockneten Flachses und dann den in Gestalt unlöslicher Verbindungen in einem Theile der mit Wasser erschöpften Faser zurückgebliebenen.

Der Gehalt an Wachs und Oel ergab sich durch Behandlung der Faser in einem Extractionsapparat mit Aether.

Zwei Proben gehechelten Flachses gaben folgendes *Resultat*:

	1.	2.
Wachs, flüchtiges Oel und Säure, harzige Materie	2,200	2,620
Zucker und färbende Stoffe, in Alkohol gelöst	1,541	0,624
Unorgan. Bestandtheile, in Alkohol löslich	0,281	0,116
Gummi und Pectin	0,698	0,280
In Alkohol unlösliche Salze	0,076	0,044
Stickstoffverbindungen, in Wasser löslich, Caseïn, etc.	3,560	1,386
Stickstoffverbindungen, in Wasser unlöslich,	2,940	4,310
Unorgan. Bestandth., mit der Faser verbund.	0,238	1,490
Cellulose	87,974	89,136

Der Gehalt an unorganischen Bestandtheilen wurde durch Einäscherung der gehechelten Faser im Platintiegel ermittelt und gab folgendes Resultat: No. 1 bei 100° C. getrocknet hinterliess 1,40 p. C. No. 2 1,54 p. C. Die Asche von 1 war weiss, die von 2 hellroth. Sie hatten folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

	1.	2.
$\dot{K}$	7,94	1,85
$\dot{N}a$	2,19	7,63
NaCl	2,75	1,77
$\dot{C}a$	29,24	27,08
$\dot{M}g$	4,64	0,70
$\ddot{F}e$	3,72	7,40
$\ddot{P}$	5,23	10,40
$\ddot{S}$	6,00	3,12
$\ddot{C}$	28,17	19,10
$\ddot{S}i$	10,45	21,31

Zum Vergleich mit den vorstehenden wurde eine Probe Courtrai-Flachs untersucht. Der trockne Flachs wurde mit einer Kalilösung ($^1/_2$ Unze $\dot{K}\dot{H}$ in 3 Pinten Wasser) digerirt und nach dem Auswaschen wie oben behandelt.

100 Th. gerösteter und gehechelter Flachs enthielten 8,4 Th. Wasser bei 100° C. und gaben dann bei Verbrennung mit Natronkalk 1,04 Stickstoff. Nach der Behandlung mit verdünnter Kalilauge und Abzug der Asche blieben 82,56 Faser. Die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Flachses war also:

Wachs und Oel	2,30
Stickstoffverbind., Caseïn etc.	6,50
Gummi, Zucker und Farbstoff	7,59
Unorganische Bestandtheile	1,05
Cellulose	82,56

Aus den Untersuchungen ergiebt sich also, dass der Flachs, wie er den Spinnern überliefert wird, nicht nur eine bemerkenswerthe Menge erdiger Bestandtheile, sondern auch noch Wachs, Oel und Caseïn enthält, deren Anwesenheit für das Verspinnen wahrscheinlich sehr wichtig ist.

Untersucht man die vom Felde genommene reife Flachspflanze, wenn der Saame sich zu bräunen beginnt, so enthält sie Stärkemehl, welches man aus der zerschnittenen mit wenig Wasser befeuchteten Pflanze durch starkes Pressen auspressen kann. Bleibt aber die Flachspflanze einige Tage in Haufen der Luft ausgesetzt, so findet sich in der aus ihr gepressten Flüssigkeit kein Stärkemehl mehr. Im gehechelten Flachs ist auch nie Stärke enthalten. Die Anwesenheit von Traubenzucker in demselben scheint die Angabe erfahrener Flachsbereiter zu bestätigen, dass wenn gerösteter Flachs aufgestapelt wird, um ihn an der Luft unvollkommen vor dem spätern Ausschwingen einige Wochen trocknen zu lassen, die Trennung der Faser von den holzigen Bestandtheilen dann sehr erleichtert ist und ihre Eigenschaften besser werden.

LXIX.
Ueber das Produkt, welches aus Gerste, gesäet in Gesteine verschiedenen Alters, erhalten wurde.

Von
Ch. Daubeny.

(Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VII, 4. p. 289. Jan. 1855.)

Aus den bisherigen Versuchen über die Bodenbestandtheile, welche zur Ernährung der Pflanzen erforderlich sind, ergiebt sich, dass nach Fürst zu Salm-Horstmar (vgl. dies. Journ. XXXVIII, 431. XXXIX, 270. XLVI, 193. LII, 1. LIV, 129. LVIII, 298. LXI, 148) ungefähr 7 wesentliche Körper es sind, unter denen Phosphorsäure sich befindet; fehlt einer davon, so findet keine vollkommene Entwicklung aller Pflanzentheile statt.

Es könnte daher scheinen, als ob die gänzliche Unfruchtbarkeit eines Bodens nach der Abwesenheit jener Substanzen beurtheilt werden könnte und dies würde auch in der That der Fall sein, wenn wir uns versichern könnten, dass weder Kunst noch Natur in die dem unterliegenden Grund entlehnten Materialien einen fremden Stoff hineingebracht haben. Aber dies kann schwer mit Sicherheit behauptet werden, selbst von einer jüngst bevölkerten Gegend, noch viel weniger von einer lange cultivirten, denn man müsste beweisen, dass die Oberfläche weder durch irgend eine Art Bebauung verändert, noch durch einen Strom oder eine Fluth jemals von den anliegenden Gegenden Material erhalten hätte.

Die neuen Versuche, die der Verf. über die obige Frage angestellt hat, sind daher so eingerichtet, dass solch unbekannte Factoren ausgeschlossen bleiben. Von den Stellen, deren Untergrund untersucht werden sollte, wurde eine hinreichende Menge des reinen Gesteins weggenommen, gröblich pulverisirt und damit Kasten von ungefähr 2 Quadratfuss Fläche und 2 F. Tiefe angefüllt. An reinem Sand wurde so viel dazu gemischt, als für die geeignete

Consistenz Behufs einer zweckmässigen Vegetation erforderlich schien. Dann wurde ein bestimmtes Gewicht Gerste, deren Asche und namentlich Phosphorsäure vorher ermittelt war, eingesäet, und zwar 1852 und 53 120 Grm. (mit 3,5 Grm. Asche und 1 Grm. Phosphorsäure), 1854 nur 15 Grm.

Die Absicht des Verf. war zunächst, zu erfahren, in welcher Art verschiedene Gesteine fähig seien, Phosphorsäure an die wachsenden Pflanzen abzugeben, und er wählte namentlich von der ältern Uebergangsformation, nämlich:

Kalk aus der Nachbarschaft von Brighton, Sussex;

Sand aus dem kalkigen Kies von Headington bei Oxford;

Oolithischen Kalk von den Rändern der Cotswold Hügel bei Cirencester, Glouvestershire;

Neuen rothen Sandstein von Haffield bei Ledburg, Herefordshire;

Reinen Dolomit aus der Magnesiakalkstein-Formation von Roche Abtey, Derbyshire;

Schiefer von einer Stelle bei Dolgelly, nach Sedgwick unter den silurischen Schichten, anscheinend frei von organischen Resten;

Thonschiefer vom Fuss des Skiddam, Cumberland, nach den Geologen ebenfalls tief unten in der Reihe;

Schiefer aus den Brüchen von Nant Frangon bei Bangor;

Schiefer aus den Brüchen von Llanberris bei Bangor; (beide ganz frei von organischen Resten)

Glimmerschiefer von Loch Lomond, ebenfalls frei von organischen Resten.

Der Vergleichung halber wurde auch ein Kasten mit Erde aus dem Oxforder botanischen Garten aufgestellt, dessen Boden aus künstlich verändertem Oxford-Thon besteht.

Während der Jahre 1852 und 53 waren von den erwähnten Gesteinboden keine gedüngt, ausgenommen der Boden aus dem botanischen Garten, und doch liess sich bemerken, dass die in ihnen gewachsenen Pflanzen einen

Theil Phosphorsäure ausgezogen hatten, aber einen sehr wechselnden und im Allgemeinen geringen, verglichen mit den in dem gedüngten Boden des botanischen Gartens gewachsenen. Aber das Resultat des folgenden Jahres schien anzudeuten, dass der frühere Mangel an Phosphorsäure nur von der Unlöslichkeit derselben oder von der Unzersetztheit des Gesteins herrührte. Innerhalb eines Jahres begann die Zersetzung des Gesteins schon und während z. B. das oolithische 4,1 Grm. Phosphorsäure, der Dolomit 6,53 Grm., der Headington Kies 5,55 Grm. lieferten, gaben der Schiefer von Dolgelly nur 0,05 Grm. und der von Skiddaw gar nichts ab. Von den beiden Walliser Schiefern aus Bangor gab im ersten Jahre der eine 0,8 Grm., der andere gar keine Phosphorsäure ab. Der Glimmerschiefer schien nur fähig, 0,6 Grm. Phosphorsäure an die Pflanze zu liefern.

Ein anderer Grund scheint in dem geringen Kalkgehalt der Schiefer zu liegen. Der von Dolgelly gab z. B. nach langer Digestion mit Salpetersäure nur 0,3 p. C., der Glimmerschiefer 0,16 p. C., der von Bangor 0,123 p. C., der von Skiddam nur eine Spur Kalk ab, der Llanberris-Schiefer aber gar keinen. Nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron liess sich aber mehr Kalk in allen, mit Ausnahme des Skiddam-Schiefers, entdecken, immerhin aber noch wenig genug, verglichen mit den gewöhnlichen Gesteinen, die organische Ueberreste enthalten.

Obwohl nun die Anwesenheit des Kalks an und für sich nichts beweist für das bei der Entstehung des Gesteins gleichzeitige Vorhandensein von Thieren oder Pflanzen, so scheint wenigstens die Abwesenheit von Phosphorsäure einen Mangel und ihre Unzulänglichkeit eine geringe Menge an kalkabsondernden Wesen anzudeuten.

Es bleibt nur übrig zu sehen, ob Gesteine von gleichem Alter den Kalk in solchem Zustande enthalten, dass sie auf den entgegengesetzten Schluss führen, d. h. der Kalk muss durch das ganze Gestein vertheilt, nicht in einzelnen Adern abgelagert sein.

Der Mangel an Phosphorsäure entstand in diesen Fällen nicht durch gänzliche Abwesenheit derselben, son-

dern durch die mechanische oder andere Ungeeignetheit des Gesteins, einen solchen Körper wie obigen zu ernähren. Diesem Einwurf zu begegnen, wurden im Jahre 1854 den Schiefern von Dolgelly und Skiddam Antheile von phosphorsaurem Kalk und salpetersaurem Natron zugesetzt.

Auch die beiden Walliser Schiefer wurden 1854 sowohl gedüngt als ungedüngt gleichzeitig dem Versuch unterzogen.

Die bedeutende Zunahme der Pflanzen in allen 4 Fällen nach der Düngung beweiset hinlänglich, dass kein mechanisches Hinderniss dem Wachsthum der Gerste entgegenstand. Die Resultate waren folgende:

Dolgelly-Schiefer gab ungedüngt 1853 nur 0,05 Grm. $\dot{P}$,
1854 gedüngt 1,06 Grm.

Skiddam- „ „ „ 1853 nur 0,00 Grm. $\dot{P}$,
1854 gedüngt 1,93 Grm.

Bangor- „ „ „ 1854 nur 0,08 Grm. $\dot{P}$,
1854 gedüngt 1,71 Grm.

Llanberris- „ „ „ 1854 nur 0,00 Grm. $\dot{P}$,
1854 gedüngt 1,00 Grm.

Wahrscheinlich lässt sich derselbe Schluss aus der Thatsache ziehen, dass in den phosphorsäurearmen Erden das Verhältniss des Strohs zu den Körnern den mittlern Ertrag überschreitet, die Gerste wächst anfangs gut fort, bis sie durch den Mangel an Phosphorsäure zum Stillstand gebracht wird (s. Fürst zu Salm-Horstmar, dies. Journ. a. a. O.).

Da die Phosphorsäure nicht gleichmässig in allen Pflanzentheilen sich verbreitet, sondern vorzugsweise in dem Samen und zwar speciell im Kleber gefunden wird, so begnügte sich der Verf. nicht damit, den aus der Asche zu entlehnenden Phosphorsäuregehalt zu berechnen, sondern er bestimmte ihn direct und fand z. B., dass in dem Fall, wo Bangor-, Skiddam-, Llanberris- und Dolgelly-Schiefer gedient hatten, in den Aschen sich weniger Phosphorsäure vorfand, als in demselben Gerstenquantum normal vorhanden ist.

Man kann zugeben, dass die obigen Versuche nicht die völlige Abwesenheit der Phosphorsäure beweisen, ausgenommen den Llanberris-Schiefer. Inzwischen scheint die merkliche Verringerung im zweiten Jahr doch darzuthun, dass das erste Wachsthum fast Alles aufgenommen hatte, was das Gestein zu liefern vermochte, und der Schluss scheint daher richtig, dass man sich wenigstens sehr nahe der untersten Grenze organischer Existenz genähert hatte. Denn da die ganze Menge des in jedem Kasten enthaltenen Gesteins mehr als 60 Pfund = 460800 Grm. betrug, so durfte man auch nicht mehr als ungefähr $^1/_{300000}$ Th. $\dot{\dot{P}}$ in dem Gestein, welches am meisten davon lieferte, und auf $^1/_{1000000}$ von dem, welches am wenigsten lieferte, rechnen.

Im Dolgelly-Schiefer schien im ersten Jahre der Gehalt an $\dot{\dot{P}}$ *nahezu* und im Skiddam-Schiefer *gänzlich* erschöpft zu sein, obwohl sie durch Zusatz von phosphorsaurem Kalk zu mehr als ihrer natürlichen Fruchtbarkeit zurückgeführt wurden.

Vergleichen wir die obigen Gehalte der Gesteine an Phosphorsäure mit denen, die neuerlich in secundären Kalken gefunden wurden, so stellt sich ein grosses Missverhältniss heraus, indem wenige der letztern den Gehalt von $^1/_{10000}$—$^1/_{1000}$ $\dot{\dot{P}}$ unterschreiten.

Während in allen secundären Gesteinen, die der Verf. prüfte, die gewöhnliche Menge $\dot{\dot{P}}$ durch seine Methode (mittelst der wachsenden Pflanzen) zu entdecken war, zeigte sich eine entschiedene Abwesenheit derselben in den aus den untersten Schichten des silurischen oder cambrischen Gliedes entlehnten. Die Exemplare waren aus vielen, oft weit von einander entfernten Localitäten entlehnt, aus England, Schottland und Wales, der Bangor-Schiefer aus allen Theilen des ausgedehnten Steinbruchs. Das Pulver der Letztern war möglichst innig durch einander gerieben, um eine mittlere durchschnittliche Zusammensetzung zu erhalten.

Die Resultate sind in nachstehenden Tabellen zusammengestellt:

Gestein, worin gesäet wurde.	Ertrag der Gerste.		Aschengehalt der Ernte, resp. der ausges. Körner (g).		Gehalt an P in der Ernte, resp. d. gesäeten Körner (h).		Verhältn. d. unorg. Bestandth. z. d. org. in der Ernte.			Verhältniss zwischen beiden Ernten.		
	1852.	1853.	1852.	1853.	1852.	1853.		1852.	1853.		1852.	1853.
1. Kalk von Brighton.	ungedüngt.											
Körner	327,0	267,0	7,0	8,0	berechn. 2,00	gefund. 2,50	Korn	100	100	Korn	100	81,0
Stroh	1233,0	630,0	77,0	54,5	gefund. 1,38	berechn. 0,97	Asche	2,11	3,00	Asche	100	114,0
Summa	1560,0	897,0	84,0	62,5	3,38	3,47	Stroh	100	100	Stroh	100	51,5
Gew. d. ausgesäeten Gerste	120,0	120,0	(g) 3,5	3,5	(h) 1,00	1,00	Asche	6,35	8,6	Asche	100	70,5
Gewinn	1440	777,0	80,5	59,0	2,38	2,47						
2. Sand von Headington.												
Körner	175,0	396,0	5,0	12,0	berechn. 1,42	gefund. 4,20	Korn	100	100	Korn	100	225,0
Stroh	665,0	1680,0	62,0	130,0	berechn. 1,19	berechn. 2,35	Asche	2,85	3,02	Asche	100	240,0
Summa	840,0	2076,0	67,0	142,0	2,52	6,55	Stroh	100	100	Stroh	100	254,0
Gew. d. ausgesäeten Gerste	120,0	120,0	(g) 3,5	3,5	(h) 1,00	1,00	Asche	9,4	7,55	Asche	100	210,0
Gewinn	720,0	1956,0	63,5	139,5	1,52	5,55						
3. Oolith-Kalkstein bei Cirencester.												
Körner	142,0	370,0	3,5	13,0	berechn. 1,00	berechn. 3,7	Korn	100	100	Korn	100	264
Stroh	698,0	920,0	54,0	79,0	berechn. 0,97	berechn. 1,4	Asche	2,4	3,5	Asche	100	371
Summa	840,0	1290,0	57,5	92,0	1,97	5,1	Stroh	100	100	Stroh	100	132
Gew. d. ausgesäeten Gerste	120,0	120,0	(g) 3,5	3,5	(h) 1,00	1,0	Asche	7,7	8,6	Asche	100	146
Gewinn	720,0	1170,0	54,0	88,5	0,97	4,1						

Gestein, worin gesäet wurde.	Ertrag der Gerste.		Aschengehalt der Ernte, resp. der ausges. Körner (g).		Gehalt an P in der Ernte, resp. d. gesäeten Körner (h).		Verhältn. d. unorg. Bestandth. z. d. org. in der Ernte.		Verhältniss zwischen beiden Ernten.	
	1852.	1853.	1852.	1853.	1852.	1853.	1852.	1853.	1852.	1853.
4. Roth. Sandstein v. Ledbury. ungedüngt.										
Körner	769,0	410,0	20,5	15,5	berechn. 5,85	gefund. 5,60	Korn 100	100	Korn 100	53,5
Stroh	1991,0	1250,0	159,0	104,1	berechn. 2,88	berechn. 1,80	Asche 2,68	3,78	Asche 100	75,0
Summa	2760,0	1660,0	179,5	119,6	8,73	7,40	Stroh 100	100	Stroh 100	62,5
Gew. d. ausges. säeten Gerste	120,0	120,0	(g) 3,5	3,5	(h) 1,00	1,00	Asche 8,0	8,4	Asche 100	65,0
Gewinn	2640,0	1540,0	176,0	116,1	7,73	6,40				
5. Dolomit v. Roche-Abtey.										
Körner	227,0	496,0	5,5	17,3	gefund. 1,50	berechn. 4,95	Korn 100	100	Korn 100	213,0
Stroh	793,0	1470,0	54,0	143,0	berechn. 0,97	berechn. 2,58	Asche 2,42	3,46	Asche 100	314,0
Summa	1020,0	1966,0	59,5	160,3	2,47	7,53	Stroh 100	100	Stroh 100	186,0
Gew. d. ausgesäeten Gerste	120,5	120,0	(g) 3,5	3,5	(h) 1,00	1,00	Asche 6,85	9,80	Asche 100	265,0
Gewinn	900,0	1846,0	56,0	156,8	1,47	6,53				

6. Glimmerschiefer.	1854. ungedüngt.	1854.	1854.	1854.
Körner	60,0	1,30	berechnet	0,182
Stroh	342,0	28,30	berechnet	0,510
Summa	402,0	29,60		0,692
Gew. d. ausgesäeten Gerste	15,0	(g) 0,44	(h)	0,125
Gewinn	387,0	29,16		0,567

1854.	
Korn	100
Asche	2,16
Stroh	100
Asche	6,80

Gestein, worin gesäet wurde.	Ertrag der Gerste.		Aschengehalt der Ernte, resp. der ausges. Körner (g).		Gehalt an P in der Ernte, resp. d. gesäeten Körner (h).		Verhältn. d. unorg. Bestandth. z. d. org. in der Ernte.		Verhältniss zwischen beiden Ernten.	
	1854.		1854.		1854.		1854.		1854.	
7. Bangor-Schiefer.	unged.	gedüngt.	unged.	ged.	ungedüngt.	gedüngt.	ungedüngt.	gedüngt.	unged.	ged.
Körner	75,0	330,0	2,20	7,0	berechn. 0,640	gefund. 0,560	Korn 100	100	100	440
Stroh	294,0	1222,0	18,00	71,0	berechn. 0,322	berechn. 1,280	Asche 2,9	2,1	100	317
Summa	369,0	1552,0	20,2	78,0	0,962	1,840	Stroh 100	100	100	410
Gew. d. ausgesäeten Gerste	15,0	15,0	(g) 0,44	0,44	(h) 0,125	0,125	Asche 6,1	5,8	100	394
Gewinn	354,0	1537,0	19,76	67,66	0,837	1,715				
8. Llanberris-Schiefer.										
Körner	4,0	164,0	0,20	4,70	berechn. 0,062	berechn. 0,652	Korn 100	100	100	4100
Stroh	27,0	466,0	2,30	27,80	berechn. 0,041	berechn. 0,500	Asche 5,0	2,86	100	2350
Summa	31,0	630,0	2,50	32,50	0,103	1,152	Stroh 100	100	100	1730
Gew. d. ausgesäeten Gerste	15,0	15,0	(g) 0,44	0,44	(h) 0,125	0,125	Asche 8,5	6,5	100	1200
Gewinn	16,0	615,0	2,06	32,06	0,022 Verlust	1,027 Gewinn				

Gestein, worin gesäet wurde.	Ertrag der Gerste.			Aschengehalt der Ernte, resp. der ausges. Körner (g).			Gehalt an P in der Ernte, resp. d. gesäeten Körner (h).						Verhältn. d. unorg. Bestandtheile zu d. organ. in der Ernte.			Verhältn. zwischen beiden Ernten.		
	1852.	53.	54.	1852.	53.	54.	1852.		53.		54.		1852.	53.	54.	1852.	53.	54.
9. Dolgelly-Schiefer.	unged.	unged.	unged.	unged.	unged.	unged.			ungedüngt.									
Körner	184,0	138,0	330,0	5,0	2,2	9,50	gef.	1,500	gef.	0,55	gef.	1,26	Korn	100	100	100	K. 100	72,5	180
Stroh	836,0	155,0	448,0	54,5	17,7	26,00	ber.	0,97	gef.	0,50	ber.	0,47	Asche	2,70	1,60	2,87	A. 100	75	180
Summa	1020,0	293,0	778,0	59,5	19,9	35,50		2,47		1,05		1,73	Stroh	100	100	100	St. 100	18,0	53
Gew. d. ausges. Gerste	120,0	120,0	15,0	(g) 3,5	3,5	0,44	(h)	1,00		1,00		0,125	Asche	6,5	11,4	5,8	A. 100	18,5	53,5
Gewinn	900,0	173,0	763,0	56,0	16,4	35,06		1,47		0,05		1,605							
10. Skiddam-Thonschiefer.																		
Körner	290,0	127,5	350,0	7,6	2,8	10,10	gef.	1,0	gef.	0,25	gef.	1,4	Korn	100	100	100	K. 100	44	121
Stroh	910,0	150,0	537,0	68,0	14,8	34,10	ber.	1,2	ber.	0,26	ber.	0,66	Asche	2,62	2,2	2,88	A. 100	37	133
Summa	1200,0	277,5	887,0	75,6	17,6	44,20		2,2		0,51		2,06	Stroh	100	100	100	St. 100	16,5	59
Gew. d. ausges. Gerste	120,0	120,0	15,0	(g) 3,5	3,5	0,44	(h)	1,0		1,0		0,125	Asche	7,50	9,9	6,30	A. 100	21,6	50
Gewinn	1080,0	157,5	872,0	72,1	14,1	43,76		1,2		0,49		1,935							
										Verlust		Gew.						
11. Erde des botan. Gartens.	ungedüngt.			ungedüngt.														
Körner	428	591	565	9,5	17,0	16,0	gef.	2,6	gef.	5,9	gef.	2,84	Korn	100	100	100	K. 100	137	151
Stroh	1132	1730	1695	127,0	178,0	100,0	ber.	2,3	ber.	3,2	ber.	1,80	Asche	2,88	2,88	2,83	A. 100	179	150
Summa	1560	2321	2260	136,5	195,0	116,0		4,9		9,1		4,64	Stroh	100	100	100	St. 100	153	150
Gew. d. ausges. Gerste	120	120	15	(g) 3,5	3,5	0,44	(h)	1,0		1,0		0,125	Asche	10,30	10,30	5,90	A. 100	140	78,5
Gewinn	1446	2201	2245	133,0	191,5	115,56		3,9		8,1		4,515							

Auf Tabelle II. ist eine graphische Darstellung des in der ausgesäeten Gerste enthaltenen und in der Ernte wieder bekommenen Phosphorsäuregehalts angegeben:

1. Boden des botanischen Gartens.
2. Kalk von Brighton.
3. Oolith von Cirencester.
4. Sand von Headington.
5. Sandstein von Ledbury.
6. Dolomit von Roche-Abtey.
7. Thonschiefer von Dolgelly.
7a. Derselbe gedüngt.
8. Thonschiefer von Skiddam.
8a. Derselbe gedüngt.
9. Thonschiefer von Bangor.
9a. Derselbe gedüngt.
10. Thonschiefer von Llenberris.
10a. Derselbe gedüngt.
11. Glimmerschiefer von Glasgow.

LXX.

Mineralogische Beiträge.

Von

F. A. Genth.

(*Sillim. Amer. Journ.* (2) Vol. XIX. Jan. 1855. No. 55, p. 15.)

(Fortsetzung von Bd. LXIII, 466.)

5. *Tetradymit.*

Nachdem der Verf. dieses Mineral aus der Grfsch. Davidson N. C. (s. dies. Journ. LX, 272) untersucht hatte, nahm er eine wiederholte Prüfung des von Coleman Fischer jr. analysirten (*Sillim. Journ.* (2) VII, 282) Minerals vor, da er zufällig in den Besitz eines Antheils desselben

tücke gelangt war. Die Exemplare waren zweierlei Art: Tetradymit mit Quarz und Gold und Tetradymit in breiten, bisweilen 1 Zoll im Durchmesser haltenden Blättern, eingewachsen in einen zersetzten Glimmerschiefer. Letztere stammten ohne Zweifel aus der Tellurgrube in der Grfsch. Fluvanna Va. und wurden von Fischer analysirt, erstere wahrscheinlich auch ebendaher, vielleicht aber auch aus Whitehall-Grube, Grfsch. Spotsylvania, Va.

Trotz der sorgfältigen Auswahl des Minerals fanden sich dabei doch immer $^1/_2$—2 p. C. fremde Beimengungen, wie Quarz, Gold und Eisenoxyd.

Bei der Analyse fand der Verf., dass die Trennung des Tellurs vom Wismuth mittelst Schwefelammonium ungenau sei, weil zu viel Tellur beim Wismuth zurückbleibt. Er versuchte daher eine andere Methode, welche das Tellur rein von Wismuth lieferte. In die heisse salzsaure Lösung, die Wismuthoxyd und tellurige Säure enthielt, wurde zweifach schwefligsaures Ammoniak eingetragen und dieselbe an einem warmen Orte ein Paar Tage bei Seite gesetzt. Das ausgeschiedene Tellur wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure und schwefliger Säure, dann mit schwefliger Säure und zuletzt mit Wasser gewaschen und gewogen; es enthielt nur Spuren von Selen.

Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

	Aus der Tellurgrube.			Aus Whitehall-Grube?	Berechnet nach $BiTe_3$.
	1.	2.	3.	4.	
Bi	53,07	53,78	51,56	—	51,94
Te	48,19	47,07	49,79	46,10	48,06
Se		Spuren			
S	—	—	—	0,37	

No. 3. und 4. sind nach der obigen Methode ausgeführt, No. 1. und 2. später corrigirt. Darnach scheint Tetradymit Dreifach-Tellurwismuth zu sein, worin bisweilen, wie die frühere Analyse (s. dies. Journ. LX, 272) zeigte, ein Theil Tellur durch Schwefel ersetzt ist.

Der Verf. hat auch das Vorkommen des Tetradymits an einigen Localitäten der Grfsch. Cabarrus N. C. in bleifarbigen Blättern, mit Gold und Eisenkies auf Quarz in der Phönix-Grube beobachtet.

6. *Bismutit.*

In den Spalten einiger Golderze aus dem Barnhardt-Gang, Grfsch. Rowan N. C., fanden sich bisweilen stahlgraue spitze Nadeln, anscheinend rhombisch, neben Gold, Eisen- und Kupferkies. Vor dem Löthrohr gaben sie Reaction auf Schwefel, Wismuth und Kupfer, einmal auch auf Selen. Der Chloritschiefer desselben Gangs, worin der Kupferkies bricht, enthielt eine bedeutende Menge Flecken und Streifen derselben Farbe und gab an Königswasser ausser Kupfer und Eisen, beträchtlich viel Wismuth ab, jedoch kein Tellur und Blei. Daraus schliesst der Vf., dass das Mineral wohl Bismutit sei. Indessen stimmen damit die sonst bekannten Eigenschaften des letztern gar nicht überein (Rammelsberg, Handwörterb. Supplem. 4 p. 262.)

7. *Aciculit.*

So nennt der Vf. ein blei-stahlgraues Mineral, welches in kleinen Massen neben Kupferkies und Schwerspath vorkommt und wie das Nadelerz von Beresow Wismuth, Blei, Kupfer und Schwefel enthält. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht, giebt S̈ und gelben Beschlag, bei der Behandlung mit Soda ein Kupferkorn.

8. *Barnhardtit*, ein neues Mineral.

Dasselbe findet sich auf Dan. Barnhardt's Land und der Pionir-Mühle (Pioneer Mills), nach Dr. O. Dieffenbach auch in der Phönix- und Vanderburg-Grube in der Grfsch. Cabarrus; überhaupt scheint es in Nord-Carolina nicht selten zu sein, denn der Verf. bemerkte es auch unter Kupfererzen aus der Nähe von Charlotte, Grfsch. Mecklenburg.

Der Barnhardtit besitzt folgende Eigenschaften:

Compact, ohne Spaltbarkeit, Härte = 3,5, spec. Gew. bei + 25° C. = 4,521, metallglänzend, zuweilen matt, bronzegelb, Strich grauschwarz und etwas glänzend, undurchsichtig, Bruch muschlig, spröde, läuft bald an, namentlich in Berührung mit Feuchtigkeit und wird dann

tombackbraun oder rosenroth. Löthrohrverhalten: schmilzt unter Entwicklung von S̈ zu einem eisenschwarzen magnetischen Korn, mit Borax giebt er Eisen und Kupferreaction, mit Soda und Borax metallisches Kupfer.

Nach den Analysen von dem Verf. (1), Wm. J. Taylor (2), Pet. Keyser (3) und A. Kurlbaum (4) besteht das Mineral in 100 Th. aus:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet.
Cu	46,69	47,61	48,40	47,86	48,14
Fe	22,41	22,23	21,08	—	21,33
S	29,76	29,40	30,50	—	30,53
		Spur Silber			

entsprechend der Formel $\dot{C}u_2\dddot{F}e$. No. 1. ist von Barnhardt Land, No. 2—4. aus der Pionir-Mühle.

Ebenfalls auf Dan. Barnhardt's Besitzung findet sich ein anderes Kupfererz, massiv und dem Kupferkies bis auf eine etwas blassere Farbe ähnlich. Die Analysen, deren Material durchaus gleichartig erschien, wurden von Wm. Taylor (1) und Ch. Froebel (2) ausgeführt und gaben folgendes Resultat:

	1.	2.	berechnet.
Cu	40,2	40,5	39,67
Fe	28,4	28,3	28,12
S	32,9	31,1	32,21

entsprechend der Formel $\dot{C}u_2\dddot{F}e + \dot{C}uFe_2$. Diese ist allerdings sehr ungewöhnlich und der Verf. lässt es daher vorläufig unentschieden, ob das Mineral wirklich eine bestimmte Species oder nicht sei.

9. *Fahlerz.*

Seit der ersten Beobachtung über das Vorkommen des Fahlerzes in N. C. (s. dies. Journ. LX, 273) hat der Verf. dasselbe auch an zwei andern Orten gefunden und nach Dr. Is. Deck trifft man es auch in der Grafschaft Duchess, N. J.

Das Erz von *Eldridge's Goldgrube*, Grfsch. Buckingham, Va., bildet körnige metallglänzende Massen, eisenschwarz bis bleigrau, undurchsichtig, Strich schwarz, Härte = 4. Sehr spröde. Bruch uneben bis halbmuschlig. Vor dem Löthrohr: in offenen Röhren erhitzt entwickelt es S̈

und ein Sublimat von $\ddot{A}s$, auf Kohle schmilzt es unter Knoblauchgeruch zu einer eisenschwarzen etwas magnetischen Kugel und giebt weissen Beschlag. Mit Flüssen Reaction auf Kupfer und Eisen.

Er bricht mit Quarz und goldhaltigem Schwefelkies.

Bei einer vorläufigen Analyse erhielt Wm. Taylor folgende procentige Zusammensetzung:

Cu	40,64
Ag	0,42
Au	Spur
Zn	3,39
Fe	4,24
Sb	5,10
As	16,99
S	28,46
$\ddot{S}i$	1,24

Das Erz von *Geo. Luderick's Besitzung*, bei Concord, Grfsch. Cabarrus, N. C., ist meistens dicht, bleigrau bis eisenschwarz, Strich eisenschwarz, etwas bräunlich, spröde, Bruch uneben bis halbmuschelig. Vor dem Löthrohr: decrepitirt schwach und verhält sich sonst wie das vorige. Es bricht auf Quarz mit Kupferkies Schwefelkies, braunem Hämatit und Skorodit.

10. *Geokronit* (?).

Von Tinder's Goldgrube, Grfsch. Louisa, Va. Kleine krystallinische Massen mit einer Spaltungsrichtung, metallglänzend, bleigrau, undurchsichtig, Härte = 3, spec. Gew. bei 16° C. = 6,393. Vor dem Löthrohr: auf Kohle giebt es $\ddot{S}$, Dampf von $\ddot{S}b$, weissen Beschlag um ein gelbes Korn von $\dot{P}b$, endlich ein Silberkorn, in offener Röhre Sublimat von $\ddot{S}b$ und $\ddot{A}s$.

Es enthielt ungefähr 16 p. C. Schwefel, 60 p. C. Blei und 0,25 p. C. Silber.

Vorkommen mit Eisenkies, Bleiglanz und Blende.

11. *Granaten.*

a. Einen derben schön rothen Granat von Jonkers, N. J., hat Wm. Taylor untersucht. Er wurde von Salzsäure angegriffen, aber nicht völlig zersetzt.

b. Ein Granat von Greene's Creek, Grfsch. Delaware, ist von A. Kurlbaum analysirt.

Sie bestanden in 100 Th. aus:

	a.	b.
$\ddot{S}i$	38,32	40,15
$\ddot{A}l$	21,49	20,77
$\dot{F}e$	30,23	26,66
$\dot{M}n$	2,46	1,85
$\dot{M}g$	6,29	8,08
$\dot{C}a$	1,38	1,83

12. *Allanit.*

In den nachstehenden Analysen wurden die Oxyde s Ce, La und Di von denen des Fe und Al theils durch $\ddot{S}$ (a), theils durch $\ddot{C}$ (b) geschieden, das $\ddot{C}e$ vom La d Di durch sehr verdünnte Salpetersäure und das $\ddot{F}e$ rch $AuCl_3 + NaCl$.

A. Allanit von Grfsch. Orange, N.Y. (dasselbe, worüber r Verf. dies. Journ. LX, 274 eine Notiz mittheilte), derb, ne Spaltbarkeit, Härte = 5,5, spec. Gew. bei 17° C. = 782, harzglänzend, Strich grau, pechschwarz, undurchchtig, spröde, Bruch uneben bis halbmuschelig. Schmilzt r dem Löthrohr unter Aufblähen zu einem schwarzen was magnetischen Glas. Löst sich leicht in Salzsäure. estand in 100 Th. aus:

	a.		b.	Sauerstoffgehalt des Mittels.
$\ddot{S}i$	32,22		32,17	16,71
$\ddot{A}l$	11,99		12,00	7,51
$\ddot{F}e$	6,30		6,39	
$\dot{F}e$		10,55		
$\dot{M}n$	0,51		—	
$\dot{C}e$	15,28		15,45	
$\dot{L}a$, $\dot{D}i$	8,79		8,89	9,18
$\dot{M}g$	0,54		1,14	
$\dot{C}a$	8,98		9,31	
$\dot{N}a$		1,00		
$\dot{K}$		0,18		
$\dot{H}$		1,91		1,06

B. Allanit von Eckhardt's Hütte, Grfsch. Berks, findet sich mit Quarz, Zirkon, Glimmer und Titanei Härte = 6, spec. Gew. bei 27° C. = 3,825—3,831. Sonst Eigenschaften die des vorigen.

	a.		b.	Sauerstoffgehalt des Mittels.
$\ddot{S}i$	32,97		32,81	17,07
$\ddot{A}l$	12,40		12,59	8,04
$\ddot{F}e$	7,10		7,56	
$\dot{F}e$		9,02		
$\dot{M}n$	0,25		—	
$\dot{C}e$	15,79		15,56	
$\dot{L}a$ $\dot{D}i$	10,17		10,02	8,46
$\dot{M}g$	1,91		1,63	
$\dot{C}a$	7,30		6,94	
$\dot{N}a$		0,09		
$\dot{K}$		0,14		
$\dot{H}$		2,49		2,21

C. Allanit von Bethlehem, Grfsch. Northampton, Derb, harzglänzend, bräunlich schwarz, Strich grau, durchsichtig, Bruch halbmuschelig. Härte = 5. Sp. Gew. bei 16° C. = 3,491. Sonstige Eigenschaften die vorigen.

Findet sich in flachen $^1/_2$ Zoll dicken Stücken, de Oberfläche mit $\ddot{F}e\dot{H}$ und $\ddot{C}e\dot{H}$ überzogen ist, in ein zersetzten Granit. Zusammensetzung:

	a.		b.	Sauerstoffgehalt des Mittels.
$\ddot{S}i$	33,36		33,27	17,30
$\ddot{A}l$	14,54		14,93	9,95
$\ddot{F}e$	10,71		10,95	
$\dot{F}e$		7,20		
$\dot{C}e$	13,72		13,11	
$\dot{L}a\dot{D}i$	2,76		2,64	
$\dot{M}g$	0,95		1,52	8,15
$\dot{C}a$	11,27		11,28	
$\dot{N}a$		0,41		
$\dot{K}$		1,33		
$\dot{H}$		3,01		2,68

Im Allgemeinen führen diese Zahlen zu der Zusammensetzung $\dot{R}_2\ddot{S}i + \dddot{R}\ddot{S}i$, wenn man den Wassergehalt, der wahrscheinlich von beginnender Zersetzung herrührt, und die etwaigen Verunreinigungen ausser Acht lässt.

13. *Wolframverbindungen in N.-Carolina.*

a. Wolfram in unregelmässigen blätterigen Massen, in braunem Hämatit und den Oxydhydraten von Eisen und Mangan, nebst Scheelit, wolframsaurem Kupferoxyd und Schwerspath.

b. *Scheelit* in weissen, gelblichen und braunen Krystallen von $^1/_2$ Zoll Länge, aber undeutlich, auch in körnigen und dichten Massen.

c. *Wolframsaures Kupferoxyd* (? und Kalk), neues Mineral. Amorph, derb und pulverig, bisweilen wachsglänzend, meist matt, zeisig- bis pistaziengrün. Giebt in dem Kolben Wasser und schwärzt sich, auf Kohle schmilzt es leicht zu eisenschwarzer Schlacke, die Kupferkörner enthält, mit Flüssen Reaction von Cu und $\ddot{W}$. Die salzsaure Lösung enthält Cu und Ca. Der Verf. glaubt, dass der Kalk zum Mineral gehört und dieses dem Volborthit ähnlich zusammengesetzt sei.

d. *Scheeletin* (Scheelbleierz) auf einem einzigen Klumpen Quarz in lavendelblauen und gelblich weissen Krystallen von Perlmutter- bis Diamantglanz. Es gab mit Phosphorsalz blaue Perle in der reducirenden Flamme und auf Kohle ein Bleikorn.

a. b. und c. stammen von Dr. Cosby's Grube, Grafschaft Cabarrus, d. von der Washington-Grube, Grafschaft Davidson und bricht mit Pyromorphit, brauner Blende, Eisenkies u. a.

14. *Skorodit*

findet sich ausser bei Edenville, N. J., auch auf Ged. Luderick's Besitzung, Grfsch. Cabarrus, N. C., und zwar in Quarzdrusen als grünlich weisse, bräunliche und lauchgrüne Krystalle.

15. *Wawellit*

fand der Vf. ebenfalls in der Washington-Grube in einem Talkschiefer neben Actinolit, Bleiglanz, Blende, Eisenkies, Silber etc. Das Mineral bestand aus kugeligen Absonderungen mit strahligem Gefüge.

LXXI.

Ueber die Reduction von Metalloxyden durch Bariumsuperoxyd.

Die bekannte Beobachtung Thénards, dass Wasserstoffsuperoxyd in Berührung mit gewissen Metalloxyden nicht nur selbst Sauerstoff verliert, sondern auch einen solchen Verlust bei den Metalloxyden veranlasst, hat B. C. Brodie (*Quaterl. Journ. of the Chem. Soc. VII, 4. p.* 304) weiter am Bariumsuperoxyd verfolgt, um die Umstände, unter denen, und die Verhältnisse, in welchen dies geschieht, zu ermitteln. Dabei stellte sich Folgendes heraus:

Der Sauerstoffverlust des reducirten Oxyds stand in einem bestimmten, aber wechselnden Verhältniss zu dem Sauerstoffverlust des $\ddot{B}a$. In allen Fällen hielt sich dies Verhältniss zwischen zwei Grenzen. Die Reduction kann so ausserordentlich vermindert werden, dass die Wirkung des Metalloxyds nur katalytisch gegen das $\ddot{B}a$ erscheint, wie Pt und Kohle; sie kann aber andererseits so vermehrt werden, dass der Sauerstoffverlust beinahe gleiche Aequivalente aus beiden Oxyden beträgt, z. B. wenn in ein Gemenge von Jod und Wasser $\ddot{B}a$ eingetragen wird (wobei der Verf. das $\dot{H}$ als das zu reducirende Oxyd betrachtet).

Die zwischen den beiden Grenzen inne liegenden Verhältnisse befolgen ein merkwürdiges Gesetz. Sie schwanken je nach der Beschaffenheit der reducirten Substanz, *je nach* der Temperatur und je nach der Masse. Wurden

unter sonst gleichbleibenden Umständen die relativen Proportionen der Substanzen gewechselt, so änderte sich das Verhältniss nicht continuirlich, sondern in Sprüngen. Während an gewissen Punkten ein mit der Mengenzunahme des Metalloxyds continuirlich sich steigernder Verlust einzutreten schien, konnte an gewissen andern Punkten die Menge des Metalloxyds ausserordentlich variiren, ohne Veränderungen im Verhältniss herbeizuführen.

Die Methode, seine Versuche anzustellen, hat der Verf. so gewählt, dass gewogene Mengen des $\ddot{Ba}$ mit Salzlösungen von bekannter Stärke in Berührung gebracht werden und aus dem reducirten Metall der Sauerstoffverlust berechnet wird. Die Tabelle II. enthält die Resultate einiger Versuche mit salpetersaurem Silberoxyd; in ihr sind für A und B die wechselnden Temperaturen als Abscissen, die Sauerstoffverluste als Ordinaten (den Sauerstoff des $\ddot{Ba} = 100$ gesetzt) aufgetragen; die Lösung des Silbersalzes war von derselben Stärke und ihre Menge betrug 2 Atome $\dot{Ag}\dddot{N}$ auf 1 $\ddot{Ba}$ (*two equivalents in relation to the oxygen in the peroxide*).

In den Versuchen, welche die punktirten Linien (siehe Tafel II.) darstellen, blieben Temperatur und Stärke der Lösung constant, aber die Menge der Lösung wechselte. Die Abscissen bedeuten die Menge der angewandten Lösung, gemessen durch den Sauerstoffgehalt des in ihr befindlichen $\dot{Ag}$, so dass die Zahlen $50 = {}^1/_2$, $100 = 1$, $150 = 1{}^1/_2$ Aequiv. Sauerstoff sind, bezogen auf dem Sauerstoffgehalt des $\ddot{Ba}$. Die unter C verzeichneten Versuche sind bei 100° C., die unter D bei 14—15° C. und die unter E bei ungefähr 8° C. angestellt. Die Lösung unter E enthielt nur halb so viel $\dot{Ag}\dddot{N}$ als die unter C und D.

Es giebt aber ausser der Temperatur und absoluten Masse noch eine dritte Variable, welche zufolge der Natur des Versuchs nicht constant zu machen ist. Die Einwirkung nämlich schwankt nicht blos je nach der absoluten Menge der angewandten Silberlösung, sondern auch je nach ihrer Concentration. Nun muss aber der Silbergehalt der Lö-

sung in jedem Augenblick des Versuchs sich verändern in dem Maass wie die Zersetzung fortschreitet, und diese Veränderung ist ohne Zweifel von grossem Einfluss auf das Resultat. Wenn man aber grosse Mengen der Lösung anwendet, so wird die relative Aenderung weniger merkbar, als wenn mit kleinen Quantitäten operirt wird und daher scheint zu einer gewissen Zeit (s. Versuch D) die Einwirkung nahezu constant.

Die erwähnten Aenderungen sind bei einigen Substanzen grösser als bei andern und in gewissen Fällen treten sie gar nicht ein. Eine Goldchloridlösung z. B. gab meist dieselbe Menge reducirtes Gold, ob man bei 100° oder 15° C. mit concentrirter oder verdünnter Lösung gearbeitet hatte. Das reducirte Gold entsprach ungefähr 80 Th. Sauerstoff (zu 100 des Ba).

Die abweichenden Resultate, welche Wöhler bei Zersetzung des Ḧ durch M̈n erhielt (s. dies. Journ. LXIII, 250) schreibt Brodie der Zersetzung des Ḧ auf doppeltem Wege zu, nämlich durch chemische Einwirkung des Metalloxyds und durch katalytische entweder des reducirten Metalls oder des metallischen Oxyds. (Wie sich der Verf. diesen Vorgang vorstellt, sagt er nicht und es ist in der That schwer begreiflich, wie das Metalloxyd (Ṁn), welches sich sogleich bei seiner Ausscheidung mit Schwefelsäure verbindet, chemisch wirken solle. Soll es aber die katalytische Wirkung des Superoxyds sein, wie unterscheidet sich dann diese von der gleichzeitig behaupteten chemischen? Eine Reduction des M̈n zu Metall ist gar nicht annehmbar, ausser dass etwa das entstandene Ṁn sich mit der vorvorhandenen HCl zu MnCl und Ḣ umsetzt. Meint aber der Verf., dass die chemische Wirkung des M̈n darin bestehe, dass es wegen des Bestrebens des Ṁn, sich mit S̈ zu verbinden, die Hälfte seines Sauerstoffs verliere, so ist dagegen einzuwenden, dass diese Zersetzung in verdünnten kalten Lösungen, wie die Wöhler's war, sonst nie eintritt. D. R.) Ausserdem glaubt der Vf. auch Wöhler's Resultat auf Rechnung einer rein chemischen Wirkung setzen

zu können, wie die war, welche er mit Jod, Wasser und $\ddot{B}a$ erhielt (s. oben), wobei nach seiner Ansicht jede Katalyse ausgeschlossen bleibt. [Aber Wöhler's Versuch scheint mit diesem wohl in eine Parallele gesetzt werden zu können, wenn man nicht unwahrscheinlicherweise zwei Phasen annehmen will, in deren erster aus J und $2\dot{H}$ erst HJ und $\ddot{H}$ sich bilden, in deren zweiter alsdann $\ddot{H}$, und $\ddot{B}a$ sich in $BaJ, 2\dot{H}$ und 2O zerlegen. D. R.]

Schliesslich erwähnt der Verf. noch mehrere Versuche. Als er ein Gemenge von $\ddot{P}b$ und $\ddot{B}a$ mit verdünnter Essigsäure behandelte, erhielt er 90 Th. Sauerstoff vom Gehalt des $\ddot{P}b$ und mit $\ddot{N}i$ einen noch grössern Antheil; in andern Versuchen mit ähnlichen Substanzen ergab sich stets ein gewisser Verlust.

Als in 4 Versuchen 4, 2, 1 und 1 Aeq. Pyrolusit, mit je 1 Aeq. $\ddot{B}a$ gemischt, mit verdünnter Essigsäure behandelt wurden, betrug der Sauerstoffverlust des Pyrolusits, auf 100 Th. Sauerstoff des $\ddot{B}a$, 49,8, 48,9, 49,1, 50,9. Die Einwirkung des Braunits dagegen war nahezu dieselbe wie die von Platin.

LXXII.

Ueber einige Cadmium-Salze.

Von

Karl Ritter von Hauer.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XV, pag. 23.)

Zur Darstellung der Salze diente kohlensaures Cadmiumoxyd, erhalten aus dem im Handel vorkommenden metallischen Cadmium, durch Auflösen desselben in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure — da die Lösung in ersterer nur sehr langsam erfolgt —, Eindampfen zur Krystallisation, und Fällen des durch Umkrystallisiren gereinigten schwefelsauren Salzes aus seiner wässerigen Lösung, mit kohlensaurem Ammoniak.

Die krystallographischen Bestimmungen der untersuchten Salze verdankt der Verf. Hrn. Prof. Rammelsberg*).

Bei den Analysen wurde die Fällung des Cadmiumoxydes durch Kalihydrat bewerkstelligt, weil durch dieses eine schnellere und nicht minder genaue Bestimmung als mittelst des gewöhnlich hierzu in Anwendung gebrachten kohlensauren Kalis erzielt wird. Bekanntlich wird Cadmiumoxyd in Berührung mit Kohle beim Glühen sehr leicht reducirt, und dann verflüchtigt, was beträchtliche Verluste in der Analyse herbeiführt, wenn der erhaltene Niederschlag nicht sorgfältig vom Filter getrennt und für sich geglüht wird. Der durch kohlensaures Kali bewirkte Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd ist aber so fein, dass er die Poren des Papiers erfüllt, und haftet auch so stark daran, dass er häufig nicht vollständig davon zu trennen ist. Ferner braucht es längere Zeit, bis sich dieser Niederschlag zu Boden setzt, und durchdringt selbst dann noch leicht das Filter beim Auswaschen. Fällt man mittelst Aetzkali, so bildet der erhaltene Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat beim Trocknen eine cohärente Masse, ähnlich dem Thonerdehydrat, welche sehr leicht vollständig vom Filter zu trennen ist. Der erhaltene Niederschlag kann unmittelbar nach der Fällung abfiltrirt, und mit heissem Wasser gewaschen werden. Wiewohl nämlich die Flüssigkeit nach der Fällung trübe erscheint, läuft das Filtrat doch vollkommen rein ab, und durch Waschen mit reinem Wasser ist der Niederschlag bald von dem anhängenden Kali befreit, da dieses demselben weit weniger anhaftet, als den Oxyden des Eisens und des Kupfers. Die Fällung ist endlich eine gleich vollständige, wie durch kohlensaures Kali, wie die folgenden Versuche zeigen:

1,705 Grm. Cadmiumoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kalihydrat gefällt, gaben 1,699 Grm. = 99,648 p. C.

3,539 Grm. Cadmiumoxyd in Salpetersäure gelöst, gaben durch Kalihydrat gefällt 3,536 Grm. = 99,915 p. C.

*) Hinsichtlich dieser krystallographischen Bestimmungen müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. D. Red.

In beiden Fällen geschah die Filtration unmittelbar nach der Fällung.

I. Schwefelsaures Cadmiumoxyd.

a) Mit einem Atom Wasser.

Durch Lösen von Cadmium oder Cadmiumoxyd in ziemlich überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Concentriren der Lösung bei der Siedhitze, erhält man ein in warzenförmigen Krystallen anschiessendes Salz. Das Salz krystallisirt unmittelbar beim Erkalten der Lösung und entspricht seiner Zusammensetzung nach dem von Kühn*) erhaltenen schwefelsauren Cadmiumoxyd mit einem Atom Wasser nach der Formel:

$$CdO.SO_3 + HO.$$

Da die Lösung des metallischen Cadmium in Schwefelsäure, auch in der Wärme nur langsam erfolgt, so ist es vortheilhaft zur rascheren Oxydirung öfter etwas Salpetersäure zuzusetzen. In gleicher Weise wird dieses Salz erhalten, wenn man zu einer in der Siedhitze gesättigten Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd concentirte Schwefelsäure hinzufügt, worauf dasselbe alsogleich als ein feines Krystallpulver gefällt wird, und durch Pressen zwischen Fliesspapier, fast vollständig von der anhängenden Schwefelsäure befreit werden kann. Die nach diesen verschiedenen Darstellungsweisen erhaltenen Salze zeigten die Zusammensetzung:

$$CdO.SO_3 + HO.$$

An der Luft verwittert das Salz nicht. Bei 100° C. wurden in zwei Versuchen 7,85 und 7,90 p. C. Verlust erhalten; es verliert also bei dieser Temperatur sein Krystallwasser vollständig und hinterlässt trockenes, schwefelsaures Cadmiumoxyd. Beim Glühen verliert es Schwefelsäure und es erübrigt halbschwefelsaures Cadmiumoxyd.

b) Mit 8 Atomen Wasser auf 3 Atome schwefelsaures Oxyd.

Bekanntlich beschrieb Stromeyer**) ein Hydrat des schwefelsauren Cadmiumoxydes mit 4 Atomen Wasser

*) Gmelin's Handbuch der Chemie. 5. Aufl., III. Bd., S. 56.
**) Schweigger's Journal. XXII. Bd., S. 362.

($CdO.SO_3 + 4HO$ mit 25,71 p. C. Wasser) als ein Salz, welches grosse, durchsichtige, gerade, rechtwinkelige Säulen bildet, die denen des Zinkvitriols sehr ähnlich sind. Es verwittert seiner Angabe nach an der Luft, während es nach Meissner*) luftbeständig ist.

Ich erhielt durch freiwilliges Verdunsten einer gesättigten Lösung sehr wohl ausgebildete grosse Krystalle, welche nach Art der Entstehung und bezüglich ihrer Form, das von Stromeyer beschriebene Salz zu sein schienen. Allein die Analyse ergab einen weit geringeren Gehalt an Wasser, als die von Stromeyer aufgestellte Formel erfordert. Ich fand im Durchschnitt 18 bis 19 p. C. Wasser, und glaubte daher dieses Salz mit dem von H. Rose**) beschriebenen Hydrate, welches Weber***) analysirt hat und nach der Formel:

$$2(CdO.SO_3) + 5HO$$

zusammengesetzt fand, identificiren zu sollen. H. Rose giebt aber an, dass dieses Salz aus heissen Lösungen anschiesst, und dass es scheinbar reguläre sechsseitige Pyramiden mit abgestumpften Endecken bilde und sein Wasser bei 100° fast vollständig verliere; ferner verlangt die angeführte Formel 17,79 p. C. Wasser. Alle diese Eigenschaften zeigten daher keine genügende Uebereinstimmung, namentlich die angedeutete wahrscheinliche Krystallgestalt. Es konnte somit vorzüglich nur durch eine genaue krystallographische Untersuchung entschieden werden, mit welchem der beiden angeführten Salze die fraglichen Krystalle in Uebereinstimmung zu bringen, oder ob sie ein bisher noch nicht dargestelltes Hydrat von schwefelsaurem Cadmiumoxyd seien. Nach Rammelsberg stimmt ihre Form genau mit dem von Stromeyer dargestellten Salze überein †).

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel:

$$3(CdO.SO_3) + 8HO.$$

---

*) Gilbert's Journal. LIX. Bd., S. 99.

**) Gmelin's Handbuch der Chemie. 5. Aufl., III. Bd., S. 56.

***) Poggendorff's Annalen. LXXXV. Bd., S. 305.

†) Handbuch der krystallographischen Chemie von C. F. Rammelsberg. Berlin 1855, S. 104.

Diese Verbindung ist vollkommen luftbeständig, und zeigt auch hierin eine Abweichung von den von Stromeyer angegebenen Eigenschaften. Ich besitze Krystalle, welche seit Monaten aufbewahrt keine Veränderung zeigen; eine Analyse solcher gab die gleiche Menge Wasser wie in den frischen Krystallen gefunden wurde. Bei 100° C. verliert es 11,78—11,84 p. C., also nahe 3 Atome Wasser, und ist dann vollkommen undurchsichtig. Bei schwachem Glühen wird der Rest des Wassers ohne Verlust von Schwefelsäure ausgetrieben; bei stärkerem Glühen entweicht die Hälfte der Schwefelsäure und es erübrigt halbschwefelsaures Oxyd. In sehr anhaltender Glühhitze endlich entweicht noch ein Theil der übrigen Schwefelsäure, die Masse schmilzt theilweise, und erscheint braun von entstandenem säurefreien Oxyd.

Die gesättigte wässerige Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd siedet bei 102° C.

In einem Theile Wasser lösen sich 0,59 Theile wasserfreies, schwefelsaures Cadmiumoxyd bei 23° C. Die Löslichkeit in heissem Wasser ist nicht viel beträchtlicher.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd löst sich in concentrirtem Ammoniak in grosser Menge unter Wärmeentwicklung auf. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser entsteht eine theilweise Fällung von Cadmiumoxydhydrat. Die Lösung des schwefelsauren Oxydes in Ammoniak wird durch kohlensaures Ammoniak nicht sogleich gefällt, beim Erwärmen jedoch alsogleich. Wird die Lösung in Aetzammoniak abgedampft, so überzieht sich die Flüssigkeit mit einer Haut und es setzt sich eine nicht-krystallisirende Masse ab, die sich in Wasser wenig löst. Dasselbe geschieht beim freiwilligen Verdunsten der Lösung, nur nach längerer Zeit. Eine kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd wird durch Alkohol nicht gefällt. Es setzt sich am Boden des Gefässes eine dicke, ölartige Flüssigkeit ab, während die überstehende Flüssigkeit anfangs trübe erscheint; doch klärt sie sich bald, und es bilden sich nach einiger Zeit am Boden des Gefässes ziemlich grosse Krystalle. Auch diese Krystalle scheinen nach Rammelsberg's Untersuchung dieselbe Form wie

das oben angeführte Hydrat mit 8 Atomen Wasser zu haben, wenn sie auch keine Messung gestatteten. Die Analyse ergab auch in der That dieselbe Zusammensetzung.

Eine Reihe von Versuchen, welche ich anstellte, macht es sehr wahrscheinlich, dass überhaupt ein Hydrat des schwefelsauren Cadmiumoxydes mit 4 Atomen Wasser nicht existirt. Aus kalten und heissen Lösungen, aus neutralen, wie aus solchen, welche etwas überschüssige Säure enthielten, und endlich auch aus solchen, welche mit Alkohol überschichtet worden, wie eben gezeigt wurde, erhielt ich nie ein Salz, dessen Zusammensetzung einer solchen Formel entsprochen hätte.

Die bis nun bekannten Hydrate des schwefelsauren Cadmiumoxydes wären daher folgende:

I. $2(CdO.SO_3)+HO$. Dargestellt von Kühn*).
II. $CdO.SO_3+HO$. Dargestellt von Kühn**).
III. $2(CdO.SO_3)+5HO$. Dargestellt von H. Rose***).
IV. $3(CdO.SO_3)+8HO$. Die gewöhnliche Form.

II. Salpetersaures Cadmiumoxyd.

Erhalten durch Eindampfen und Erkaltenlassen einer Lösung von kohlensaurem Cadmiumoxyd in verdünnter Salpetersäure. Da das Salz sehr leicht löslich ist, so erfolgt die Krystallisation erst bei starker Concentration der Flüssigkeit. Es krystallisirt, wie Stromeyer angiebt, in strahlig vereinigten Säulen und Nadeln. Ich fand übereinstimmend mit der Beobachtung von Meissner, dass dasselbe an der Luft zerfliesst. Bei 100° C. schmilzt es in seinem Krystallwasser. Die Zusammensetzung ergab sich in gleicher Weise, wie nach der Analyse von Stromeyer nach der Formel:

$$CdO.NO_5+4HO.$$

Die Analyse bezieht sich auf den lufttrocknen Zustand des Salzes. Beim Glühen desselben entweicht Wasser und Salpetersäure und es bleibt krystallisirtes Cadmiumoxyd

*) Schweigger's Journal. LX. Bd., S. 344.
**) Gmelin's Handbuch der Chemie. 5. Aufl. III. Bd., S. 56.
***) Poggendorff's Annalen. LXXXV. Bd., S. 305.

zurück, kleine Oktaëder von blauschwarzer Farbe bildend, wie dies schon Schüler*) angegeben hat.

III. Chlorcadmium-Ammoniak.

Es ist von Croft gezeigt worden, dass trockenes Chlorcadmium nahe 3 Atome (53,56 p. C.) Ammoniakgas absorbirt. Die hierdurch entstehende Verbindung von der Formel:

$$3H_3N + CdCl$$

verliert aber an der Luft Ammoniak bis sie geruchlos geworden ist. Der Verlust an Ammoniak hierbei beträgt 2 Atome und es bleibt somit eine Verbindung von der Formel:

$$H_3N + CdCl.$$

Eine, mit dieser letzteren gleiche Verbindung, die also auch nur ein Atom Ammoniak enthält, erhält man nach Croft**) durch Auflösen von Chlorcadmium in erhitzter Ammoniakflüssigkeit und Erkaltenlassen, wobei dieselbe sich in krystallinischen Körnern absetzt. Er erhielt nämlich durch Erhitzen einen Gewichtsverlust von 16,63 p. C. (H_3N).

Schüler***) erhielt durch Versetzen einer Auflösung von Chlorcadmium in Ammoniak mit Salzsäure ein feines Krystallpulver, welches er nach der Formel $3H_3N + CdCl$ zusammengesetzt fand, und giebt an, es sei dieses dasselbe Salz, welches man durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von Chlorcadmium in Ammoniak erhalte. Allein ich habe bei diesem Verfahren ein Salz mit nur einem Atom Ammoniak erhalten, also dasselbe, welches Croft beschreibt, ein Beweis, dass diese Verbindung eben so schnell 2 Atome Ammoniak wieder verliert, wie jene, welche durch Ueberleiten von Ammoniakgas über Chlorcadmium entsteht. Dieser Verlust an Ammoniak muss schon während dem Trocknen stattfinden. Behufs der Analyse wurde das Salz zwischen Fliesspapier getrocknet.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII. Bd., S. 43.

**) *Philosophical Magaz. by Brewster, Taylor and Phillips. XXI. vol. pag. 255.*

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII. Bd., S. 43.

0,852 Grm. gaben 0,503 Grm. Cadmiumoxyd = 51,64 p. C. Cadmium.

Dieselbe gab annähernd die Formel:

$$H_3N + CdCl.$$

Wendet man zur Darstellung dieser Verbindung nach dem Verfahren von Croft erhitzte Ammoniakflüssigkeit an, so mengt sich beim Erkalten demselben etwas niederfallendes Oxydhydrat bei, es ist daher besser, in der Kälte eine wässrige Lösung von Chlorcadmium so lange mit Ammoniak zu versetzen, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder aufgelöst ist, und dann freiwillig verdunsten zu lassen, wobei es sich in Krystallen absetzt. Es ist fast unlöslich in Wasser.

Behandelt man kohlensaures Cadmiumoxyd, reines Oxyd oder Oxydhydrat mit wässrigem Salmiak, so lösen sich in demselben beträchtliche Mengen, indem Ammoniak entweicht. Die filtrirte Lösung liefert beim Abdampfen krystallinische Rinden, welche indessen einen sehr verschiedenen Gehalt an Chlorcadmium neben Salmiak erweisen, je nach der Dauer der Einwirkung der letzteren. Wird eine der obigen Verbindungen aber lange mit Salmiak gekocht, dann filtrirt und erkalten gelassen, so setzt sich krystallinisches Chlorcadmiumammonium ab, und zwar das wasserfreie Salz von der Formel:

$$2H_4NCl + CdCl.$$

IV. Chlorcadmium-Kalium.

Ich habe bereits in einem früheren Aufsatze die Analysen der Salze aufgeführt, welche Chlorcadmium mit Salmiak bildet, und habe nachgewiesen, dass diese beiden zuerst von Croft dargestellten Salze nicht zu je einem Atom der sie bildenden Verbindungen, sondern nach den Formeln:

$$H_3NCl + 2CdCl + HO \text{ und}$$
$$2H_4NCl + CdCl$$

zusammengesetzt sind.

Nach der gleichen Formel zusammengesetzte Salze erhält man, wenn man Chlorammonium durch Chlorkalium *substituirt.*

a) Mit einem Atom Wasser.

Vermischt man die wässrigen Lösungen von Chlorkalium und Chlorcadmium zu je einem Atom der gelösten Salze, so liefert das Gemisch sowohl beim freiwilligen Verdunsten, als beim rascheren Abdampfen, ein in seidenglänzenden feinen Nadeln krystallisirendes Salz. Die Zusammensetzung dieser meist büschelförmig gruppirten Krystalle entspricht der Formel:

$$KCl + 2CdCl + HO.$$

Das Salz entsteht aber auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Chlorkalium. Selbst wenn man zwei Atome Chlorkalium auf ein Atom Chlorcadmium mengt, erhält man nicht unmittelbar das weiter unten beschriebene Salz, dessen Zusammensetzung dieser Mengung entspricht.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes gab die Formel:

$$KCl + 2CdCl + HO.$$

Das Salz ist sehr leicht löslich, es verliert beim Trocknen über Schwefelsäure theilweise, bei 100° C. vollständig sein Krystallwasser, und ist in beiden Fällen undurchsichtig. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ist es unveränderlich. Es schmilzt bei stärkerem Erhitzen leicht, verliert aber hierbei auch einen Theil des Chlors und ist dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich. In Wasser gelöst, krystallisirt es wieder unverändert aus der Lösung.

b) Wasserfreies Salz.

Nach Entfernung des angeführten Salzes a) aus der Mutterlauge giebt dieselbe beim weiteren freiwilligen Verdunsten grosse wasserhelle Krystalle, dem salpetersauren Natron ähnlich, deren Zusammensetzung der Formel:

$$2KCl + CdCl$$

entspricht. Es zeichnet sich dieses Salz durch seine hohe Krystallisationsfähigkeit aus; während das entsprechende Salmiakdoppelsalz zumeist in treppenförmig zusammengewachsenen, trüben Krystallgruppen erhalten wird, schiesst das Kalisalz leicht in nach allen Seiten vollkommen aus-

gebildeten, durchsichtigen Krystallen mit lebhaft glänzenden Flächen an.

Diese Verbindung kann unmittelbar nur erhalten werden, wenn man ein wässriges Gemische von wenigstens 3 Atomen Chlorkalium auf 1 Atom Chlorcadmium der Krystallisation überlässt.

In Wasser ist dieses Salz etwas weniger löslich, als das frühere. Lässt man die wässrige Lösung freiwillig verdunsten, so schiesst aus der Lösung anfangs abermals das Salz a) an. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es, und verhält sich hierbei wie das früher angeführte Chlorkaliumsalz. An der Luft ist es unveränderlich. Die beiden Salze $2H_4NCl + CdCl$ und $2KCl + CdCl$, welche isomorph sind, hat Herr Prof. Rammelsberg gemessen und folgende Resultate erhalten:

Regulär. Granatoëder $a : a : \infty a$, meist rhomboëderähnlich, durch Verkürzung nach einer rhomboëdrischen Axe. Die Winkelmessungen gaben für sämmtliche Kanten Werthe von 120 und 60 Grade mit geringen Abweichungen.

V. Chlorcadmium-Natrium.

Eine in der Wärme concentrirte Auflösung, welche Chlorcadmium und Chlornatrium zu gleichen Atomen enthält, setzt binnen kurzer Zeit dieses Doppelsalz ab, welches aus kleinen, trüben, warzenförmigen Krystallen, die ihrer Form nach nicht weiter erkennbar sind, besteht, und deren Zusammensetzung sich in Uebereinstimmung mit der Angabe von Croft nach der Formel:

$$NaCl + CdCl + 3HO$$

ergab.

Die Analyse bezieht sich auf den lufttrocknen Zustand des Salzes. Bei 100° C. getrocknet, verliert es 12,30 p. C., das ist 2 Atome Wasser, das dritte Atom wird erst zwischen 150° und 160° C. ausgetrieben. Dieses Verhalten deutet wohl also darauf hin, dass das Salz zwei Atome Krystallwasser und ein Atom Constitutionswasser hat, welches letztere hartnäckiger zurückgehalten wird. Es lässt sich sonach das Salz genauer als eine gewässerte

Verbindung von Chlornatrium mit salzsaurem Cadmiumoxyd betrachten, deren Formel:

$$(NaCl + CdO.HCl) + 2HO$$

wäre, wonach das bei 100° C. getrocknete Salz nach Verlust des Krystallwassers die Formel:

$$NaCl + CdO.HCl$$

hat.

Beim Glühen schmilzt es und verhält sich wie die Kaliumsalze. An der Luft ist es unveränderlich.

VI. Chlorcadmium-Baryum.

Vermischt man die wässrigen Lösungen von Chlorbaryum und Chlorcadmium, und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so schiesst bei einem Ueberschusse von Chlorbaryum zuerst ein, in kleinen Krystallen auftretendes, schwer in Wasser lösliches Salz an, welches nebst Chlorbaryum unbestimmte Mengen von Chlorcadmium zu enthalten scheint. Nach Entfernung dieses aus der Mutterlauge giebt dieselbe grosse, wohlausgebildete Krystalle, die, wenn sie klein sind, mitunter durchsichtig erscheinen, beim ferneren Anwachsen jedoch nicht mehr durchscheinend sind, während aber die Krystallflächen einen lebhaften Glanz zeigen. Durch Einlegen in gesättigte, frische Laugen lassen sich diese Krystalle zu einer Länge von mehr als einem Zoll binnen wenigen Wochen aufziehen. Durch Vermischen der Lösungen der beiden Verbindungen zu gleichen Atomen wird das Salz unmittelbar erhalten. Es entsteht in gleicher Weise beim freiwilligen Verdunstenlassen, wie beim Abdampfen in der Wärme. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$BaCl + CdCl + 4HO.$$

Das Salz ist vollkommen luftbeständig, es löst sich leicht in Wasser und krystallisirt unverändert aus der Lösung. Die obige Analyse bezieht sich auf den lufttrocknen Zustand. Beim Trocknen bei 100° C. verliert es 8,82 p. C., also 2 Atome Wasser; die beiden anderen Atome werden erst bei 160° C. ausgetrieben. Es hat dann ein porcellanartiges Ansehen. Diesem Verhalten des Wassers

gemäss dürfte sich die Zusammensetzung des Salzes genauer durch die Formel:

$$(BaO.HCl + HO) + (CdO.HCl + HO)$$

ausdrücken lassen, da sie geeignet ist, die Rolle, welche das Wasser in der Verbindung spielt, ersichtlicher zu machen, das ist, eine einfache Verbindung der beiden für sich bekannten Hydrate von salzsaurem Baryt und salzsaurem Cadmiumoxyd. Sonach ist die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Salzes, wobei es sein Krystallisationswasser verliert:

$$(BaO.HCl) + (CdO.HCl),$$

und die des bei 160° C. getrockneten, nach Verlust des Constitutionswassers:

$$BaCl + CdCl.$$

Beim Glühen schmilzt es nach Verlust des Wassers zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten nicht krystallinisch erscheint, und ein schmelzartiges Aussehen zeigt. Die geschmolzene Masse ist in Wasser nicht mehr vollständig löslich, hat also wohl auch einen Theil des Chlors verloren. Dieses bezüglich der Reinheit seiner Formen ausgezeichnet schöne Salz hat Herr Prof. Rammelsberg krystallographisch untersucht.

Die Krystalle sind zwei- und eingliedrig.

VII. Bromcadmium-Kalium.

a) Mit einem Atom Wasser.

Bromcadmium und Bromkalium geben in ihren wässerigen Lösungen zu gleichen Atomen gemengt zwei Doppelsalze, welche mit den entsprechenden Chlorverbindungen in Form und Zusammensetzung identisch sind. Es krystallisirt nämlich zuerst ein, seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln bildendes Salz, dessen Zusammensetzung zu der Formel:

$$KBr + 2CdBr + HO$$

führt. Das Salz ist luftbeständig, doch verwittert es gleich der entsprechenden Chlorverbindung bei etwas höherer, *als der* gewöhnlichen Zimmertemperatur.

b) Wasserfreies Salz.

Erhalten beim weiteren freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge des früheren Salzes. Es ist nach der Formel:

$$2KBr + CdBr$$

zusammengesetzt, und stimmt auch in allen sonstigen Eigenschaften mit dem angeführten Chlorkaliumsalze derselben Form überein.

Dem Salze war eine kleine Menge des früheren Salzes a) beigemengt. Es hatte sich nämlich gleichzeitig noch eine kleine Menge derselben gebildet, und die Krystalle so überdeckt, dass sie nicht vollständig davon getrennt werden konnten. Es stimmen daher die Resultate nicht sehr scharf mit der Berechnung, doch lassen sie keinen Zweifel über die wahre Constitution desselben, was auch die mit den oben angeführten Chlorverbindungen: $2H_4NCl + CdCl$ und $2KCl + CdCl$ gleiche Krystallgestalt beweist.

Das Bromcadmium, welches zur Darstellung dieser beiden Salze diente, wurde erhalten durch Zusammenbringen von metallischem Cadmium mit Brom und Wasser. Bei der Destillation von Cadmiumoxyd mit Kohle zur Darstellung des Metalles, erhält man dasselbe ausser den zu grösseren Kugeln vereinigten Mengen, auch in einem sehr fein vertheilten Zustande von grauer Farbe, dem Platinmohr sehr ähnlich. In dieser Form ist das Metall zur Verbindung mit Brom am geeignetsten; die Vereinigung erfolgt binnen sehr kurzer Zeit und unter ziemlicher Wärme-Entwicklung. Da hierdurch, auch bei Gegenwart von viel Wasser nicht unbeträchtliche Mengen des Broms in Dampfform ausgetrieben werden, so ist es am zweckmässigsten, die Zusammenbringung der beiden Stoffe in einem Kolben zu bewerkstelligen, denselben zu verschliessen, und bei zu starker Erwärmung in kaltes Wasser zu stellen. Die anfangs rothe Lösung entfärbt sich bald vollständig, da wie angedeutet die Verbindung rasch vor sich geht.

VIII. Schwefelsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak.

Dieses zuerst von Mitscherlich dargestellte Salz ist leicht in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen zu er-

halten, durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung, welche die beiden Salze zu gleichen Atomen enthält. Die Krystalle sind luftbeständig und besitzen einen eigenthümlichen Fettglanz, und fühlen sich auch fettartig an; sie sind nur wenn sie klein sind durchscheinend, während grössere Krystalle stets undurchsichtig werden. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der allgemeinen Formel der zahlreichen Salze, welche in diese Reihe gehören:

$$H_4NO.SO_3 + CdO.SO_3 + 6HO.$$

Doch bedarf es einer sehr sorgfältigen Trocknung, um nur diese Menge Wasser zu finden. Unterzieht man grössere Krystalle der Analyse, ohne dieselben in verkleinertem Zustande zu trocknen, so erhält man stets bedeutend mehr Wasser als die obige Formel erfordert, wenn auch die Trocknung durch lange Zeit fortgesetzt wurde, da sie immer mechanisch Wasser einschliessen, welches sehr hartnäckig zurückgehalten wird.

Ueber Schwefelsäure lässt sich das Salz nicht trocknen, da es hierbei verwittert. Bei 100° C. getrocknet, verliert dasselbe 26,60 p. C., mithin 6 Atome Wasser; das letzte mit Ammoniak verbundene Atom entweicht erst gleichzeitig mit schwefelsaurem Ammoniak, bei höherer Temperatur. Wird das Salz direct einer höheren Temperatur ausgesetzt, so entweicht unter Aufblähen desselben und theilweisem Schmelzen im Krystallwasser, nebst dem Wasser das schwefelsaure Ammoniak vollständig, dann Schwefelsäure und es bleibt halb-schwefelsaures Oxyd zurück. Das Salz lässt sich durch Lösen in wenig Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Das Salz bildet zwei- und eingliedrige Krystalle, isomorph mit den Doppelsalzen

$$KO \text{ oder } H_4NO.SO_3 + RO.SO_3 + 6HO.$$

IX. Schwefelsaures Cadmiumoxyd-Kali.

Das Salz ist schwierig zu erhalten, da vorwiegend das minder leicht lösliche schwefelsaure Kali anschiesst. Am besten ist es darzustellen durch Sättigen einer Lösung von zweifach-schwefelsaurem Kali mit kohlensaurem Cad-

miumoxyd, Hinzufügen von etwas Schwefelsäure und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung. Durch Concentriren der Lösung in der Wärme und Erkaltenlassen gelang es nie, dasselbe rein zu erhalten. Selbst die schon angeschossenen Krystalle zersetzen sich bei etwas geänderter Temperatur leicht in der Mutterlauge. Grössere Krystalle sind fast gar nicht rein zu erhalten, da sie meistens mit kleinen Krystallen von schwefelsaurem Kali bedeckt werden. Das Salz ist bezüglich seiner Krystallgestalt und Form der Zusammensetzung:

$$KO.SO_3 + CdO.SO_3 + 6HO$$

gleich mit dem vorigen. Beim Herausnehmen der Krystalle aus der Mutterlauge zeigen diese lebhaft spiegelnde Flächen, allein binnen sehr kurzer Zeit werden sie trübe; die Verwitterung schreitet so rasch fort, dass es schwierig gelang, das Salz mit seinen vollen 6 Atomen Wasser zur Analyse zu bringen, ohne es nicht, mit anhängender Mutterlauge, derselben zu unterziehen.

Hat das Salz nur einige Stunden im geheizten Zimmer gelegen, so findet man nur noch 5, 4 Atome, und auch noch weniger Wasser.

X. Schwefelsaures Cadmiumoxyd-Natron.

Erhalten durch Vermengen der beiden Salze zu gleichen Atomen. Die Krystallisation erfolgt ebenfalls schwierig und erst bei starker Concentration der Lösung. Das Salz bildet kleine, warzenförmige Krystalle, ähnlich dem schwefelsauren Cadmiumoxyd mit einem Atom Wasser. Im lufttrocknen Zustande enthält es zwei Atome Wasser und ist also nach der Formel:

$$NaO.SO_3 + CdO.SO_3 + 2HO$$

zusammengesetzt.

Dieses Salz scheint ebenfalls leichter erhalten zu werden, wenn etwas überschüssige Säure zugegen ist.

LXXIII.

Notiz über vikarirende Stoffe in Alaunen.

Von

Adolph Kenngott in Wien.

Wenn schon das Auftreten verschiedenartiger Verbindungen in der Rolle vikarirender Bestandtheile insofern von Bedeutung ist, dass gewisse organische Verbindungen unorganische Elemente oder Verbindungen vertreten können, ohne dass dadurch die Krystallgestalten verändert werden, so muss es um so mehr auffallen, wenn Multipla beliebiger Art dieselbe Geltung haben, wie das Einfache und daher die Atomvolume und Aequivalente in keinem Verhältnisse zur Krystallgestalt zu stehen scheinen.

Herr Gerhard vom Rath (vergl. meine Uebersicht der Resultate mineral. Forsch. im J. 1853, 91) hat durch seine wichtigen Untersuchungen über die mit den Namen Skapolith, Mejonit, Wernerit u. s. f. benannten Minerale ein eigenthümliches Verhältniss herausgefunden, welches in den Formeln der bezüglichen Minerale obzuwalten scheint und von den bisherigen Ansichten über vikarirende Stoffe abweicht. Er fand nämlich, dass der

Mejonit $= 3RO.SiO_3 + 2(Al_2O_3.SiO_3)$

Skapolith $= 3RO.2SiO_3 + 2(Al_2O_3.SiO_3)$

Wernerit (von Gouverneur) $= 3(RO.SiO_3) + 2(Al_2O_3.SiO_3)$

sei, oder dass, wenn wir die Formeln in anderer Weise harmonisch schreiben, der

Mejonit $= 3RO.SiO_3 + 2(Al_2O_3.SiO_3)$

Skapolith $= 3RO.2SiO_3 + 2(Al_2O_3.SiO_3) =$ Mejonit $+ SiO_3$

Wernerit $= 3RO.3SiO_3 + 2(AlO_3.SiO_3) =$ Mejonit $+ 2SiO_3$

sei, mithin also die Isomorphie nicht gestört werde, wenn zu einer bestimmten zusammengesetzten Verbindung Kieselsäure in wechselnden, wie es scheint beliebigen Verhältnissen hinzutrete.

Die Folgerungen einer solchen Erscheinung sind in *Bezug* auf das Verhältniss zwischen chemischer Consti-

tution und Krystallgestalt von grosser Wichtigkeit, und es bedarf daher eine solche Erscheinung der schlagendsten Gewissheit, bevor man auf die Folgerungen einzugehen berechtigt ist.

Unter diesen obwaltenden Umständen fand ich es bemerkenswerth, dass bei gewissen Alaunen sich ein ähnliches Verhältniss beobachten lässt, wozu mir die Angaben in der gekrönten Preisschrift des Herrn Jacob Schabus (Bestimmung der Krystallgestalten u. s. f. Wien 1855, p. 12) Gelegenheit gaben.

Es werden daselbst vier Alaune aufgeführt:

Methylamin-Alaun

$= HO.C_2H_5N.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$

Aethylamin-Alaun

$= HO.C_4H_7N.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$

Trimethylamin-Alaun

$= HO.C_6H_9N.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$

Amylamin-Alaun

$= HO.C_{10}H_{13}N.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$

deren Krystallgestalten als tessularische befunden mit denen anderer Alaune übereinstimmen und deren chemische Constitution auf vikarirende Stoffe wie in anderen Alaunen hinweist.

Es ist gleichgültig, ob wir die Formel des Alaun im Allgemeinen

$RO.SO_3 + R_2O_3.3SO_3 + 24HO$

oder, wie ich sie zu schreiben in Vorschlag gebracht habe,

$RO.R_2O_3 + 4(6HO.SO_3)$

schreiben, bekannt ist unter allen Umständen, dass in den tessularisch-krystallisirenden Alaun genannten Doppelsalzen, welche

1 Aequivalent RO,
1 Aequivalent R_2O_3,
4 Aequivalente SO_3,
24 Aequivalente HO

enthalten, RO und R_2O_3 verschiedene Verbindungen, wie KO, NaO, AmO, FeO, MnO einerseits, Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3 anderseits und noch andere sein können, welche einander vertreten.

So wie oben die Formeln der vier Alaune geschrieben sind, sieht man wohl eine gewisse Uebereinstimmung mit anderen Alaunen, schreibt man sie dagegen etwas verändert und wie sie eigentlich geschrieben werden müssen, um den Formeln des Alauns im Allgemeinen conform zu sein, so tritt ihre Zusammensetzung klar hervor und zeigt ein besonderes Verhalten des Theiles RO.

Wird nämlich das in obigen Formeln vorangestellte Aequivalent Wasser in den aus CHN bestehenden Theil gestellt, so ergeben sich die Formeln obiger vier Alaune wie folgt:

Methylamin-Alaun

$= C_2H_6NO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$

Aethylamin-Alaun

$= C_4H_8NO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_2 + 24HO$

Trimethylamin-Alaun

$= C_6H_{10}NO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$

Amylamin-Alaun

$= C_{10}H_{14}NO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$

Hieraus ersieht man zunächst, welche Verbindung dem Theile RO in den Alaunen überhaupt entspricht, in dem:

Methylamin-Alaun ist $R = C_2H_6NO$
Aethylamin-Alaun „ „ $= C_4H_8NO$
Trimethylamin-Alaun „ „ $= C_6H_{10}NO$
Amylamin-Alaun „ „ $= C_{10}H_{14}NO$

und die dem R entsprechende Verbindung zerlegt sich, wie folgt, wobei $H_4N = Am$ (Ammonium) gesetzt wird:

in Methylamin-Alaun ist $R = C_2\ H_2 + H_4N = 1C_2H_2 + Am$
in Aethylamin-Alaun „ „ $= C_4\ H_4 + H_4N = 2C_2H_2 + Am$
in Trimethylamin-Al. „ „ $= C_6\ H_6 + H_4N = 3C_2H_2 + Am$
in Amylamin-Alaun „ „ $= C_{10}H_{10} + H_4N = 5C_2H_2 + Am$

Wir haben demnach eine Reihe von isomorphen Stoffen vor uns, welche mit dem Ammoniakalaun beginnend uns zeigt, dass die Isomorphie nicht gestört wird, wenn in die unveränderte Menge der Bestandtheile ein Glied in beliebigen Vielfachen eingeschoben wird, ein Vorgang, welcher *bei isomorphen* Verbindungen von grosser Bedeutung ist.

Wenn:

Ammoniak-Alaun $= Am.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$
Methylamin-Al. $= (Am + C_2H_2).SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$
Aethylamin-Al. $= (Am + 2C_2H_2).SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$
Trimethylamin-A. $= (Am + 3C_2H_2).SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$
Amylamin-Alaun $= (Am + 5C_2H_2).SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$

so wie die anfangs angeführten Minerale Mejonit, Skapolith und Wernerit dennoch isomorphe Verbindungen bleiben, gleichviel ob ein gewisses Glied ihrer Verbindung vorhanden ist oder nicht, oder gleichviel ob von diesem Gliede ein oder mehrere Aequivalente vorkommen, während alle übrigen Theile unverändert bleiben, so wird dieses Verhältniss isomorpher Körper einer besonderen Beachtung werth sein, da es an Bedeutsamkeit diejenigen übertrifft, in welchen zwei Theile A und B, wie z. B. in den Biotiten $= m(3RO.SiO_3) + n(R_2O_3.SiO_2)$ in beliebigen Vielfachen vorhanden sein können.

LXXIV.

Notizen.

1) *Ueber einige Delphinöle und die Phocensäure.*

Von Berthelot.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3e Sér. t. XXVII, pag. 34.)

Nach den Untersuchungen von Chevreul enthalten einige Oele des Delphins neben neutralen Fetten, welche die gewöhnlichen nicht flüchtigen Fettsäuren enthalten, eine neutrale Verbindung, das Phocenin, welches aus Glycerin und einer flüchtigen Fettsäure, der Phocensäure, besteht. Manches Delphinöl gab bei der Verseifung bis zu 10 p. C. Phocensäure.

Seit diesen Untersuchungen wurde eine flüchtige Säure, die Baldriansäure, entdeckt, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Phocensäure hat, denn es stimmen die Analysen und die Eigenschaften der Phocensäure und deren Salze

(*Recherches sur les corps gras, pag.* 99) fast ganz überein mit denen der Valeriansäure und deren Verbindungen (Gmelin, Handb. der Chemie. 1852. V, 551). Es ist auch wohl von dem grössten Theile der Chemiker die Identität dieser beiden Säuren angenommen worden.

Neuerdings jedoch würde dieselbe streitig gemacht, indem aus Heintz's Arbeit über eine Reihe der wichtigsten Fettsäuren hervorgeht, dass die Formeln der in neutralen Fetten thierischen Ursprungs enthaltenen Fettsäuren immer eine durch 4 theilbare Anzahl Aequivalente von Kohlenstoff enthalten, z. B.

die Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$,
„ Palmitinsäure oder vielmehr Margarinsäure $C_{32}H_{32}O_4$,
„ Buttersäure $C_8H_8O_4$.

Dies schliesst also die Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$ von dieser Classe der Fettsäuren aus.

Ohne nun hier ein derartiges Gesetz erörtern zu wollen, will ich mich darauf beschränken, die Resultate einiger mit Phocensäure angestellten Versuche zu geben. Es wurde dieselbe seit Chevreul nicht mehr untersucht und ich hatte Gelegenheit, mir eine Quantität davon zu verschaffen; es standen mir nämlich zur Disposition:

1) Das Oel eines Delphins (einer neuen Species? *Delphinus marginatus, Duv.*).

Es besass ein spec. Gew. von 0,920 und gab bei der Verseifung ungefähr 1 p. C. flüchtige Fettsäure.

2) Das Oel eines zu Honfleur gefangenen Delphins; auch dies gab 1 p. C. Fettsäure.

3) Delphinöl von 2 Species des Haifisches (*Mustalus vulg. Cuv.* und *Scymnus nicäensis, Cuv.*). Es schwamm auf Alkohol, welcher den Fötus und die Nabelblase dieser Thiere enthielt*).

*) G. Hofstädter hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. Aug. 1854) das Oel des *Phycester macrocephalus (Shaw) cachelot* untersucht und durch Verseifung eine Säure mit den Eigenschaften der Valeriansäure daraus erhalten.

Man kann sich von der Gegenwart einer flüchtigen Fettsäure in einem Oele schnell durch folgendes Verfahren überzeugen.

Man setzt zu 100 oder mehr Grm. Oel 100 Grm. einer Mischung gleicher Gewichte Alkohol und Schwefelsäure und destillirt behutsam über freiem Feuer; darauf wird etwas Wasser zugesetzt, um den etwa vorhandenen Butter- oder Phocenäther zu trennen, der durch mittelbare oder unmittelbare Ersetzung des Glycerins durch Alkohol gegenüber der flüchtigen Fettsäure entsteht.

Ich habe die flüchtige Fettsäure des Delphinöls durch folgende 2 getrennte Verfahrungsarten dargestellt.

1) Ich verseifte ein Kilogrm. des Oels mit Natron in einer Retorte, behandelte das Produkt mit einer Säure, neutralisirte das davon Abdestillirte mit Kalk und verdampfte zur Trockne, wodurch ich das Kalksalz der flüchtigen Säure erhielt. Doch ist dies Verfahren lang und beschwerlich.

2) Ein oder mehrere Kilogrm. Oel verseife ich in einem Wasserbade mit gelöschtem Kalk, was mehrere Tage Zeit in Anspruch nimmt, füge Wasser hinzu und wasche. Das Wasser, welches das Kalksalz der flüchtigen Fettsäure enthält, wird abgedampft, auf den Rückstand ein wenig verdünnte Schwefelsäure gegossen, mit Aether geschüttelt, welcher die frei gewordene Fettsäure aufnimmt, die durch Verdampfen desselben im Wasserbade gewonnen wird. Diese Methode ist kürzer und viel bequemer, als die unter 1) angegebene.

Die flüchtige Säure des Delphinöls ist flüssig, ölig und verflüchtigt sich langsam mit den Wasserdämpfen. Ihr Geruch erinnert an den der Buttersäure; den von ihr durchdrungenen Gegenständen ertheilt sie einen unangenehmen aromatischen Geruch, ähnlich wie Valeriansäure. Ihr Kalksalz ist eben so löslich; kurz es beweisen die hier angegebenen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit beider Säuren.

Den nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Destillation der Säure mit einer Mischung aus Alkohol und Schwefelsäure gebildeten Aether der flüchtigen Fettsäure

habe ich untersucht. Er besitzt ebenfalls einen den Valeriansäureäther charakterisirenden angenehmen Geruch und destillirt beinahe vollständig bei 133—134° C.

Das spec. Gewicht desselben ist 0,869 bei 14° und die Analyse gab:

C = 64,2
H = 11,0

Diese Eigenschaften fallen mit denen des Valeriansäureäthers zusammen, der in der That auch bei 133,5° C. siedet.

Der Valeriansäureäther hat nach Kopp das spec. Gew. 0,866 bei 18° und ist zusammengesetzt nach der Formel:

$C_{14}H_{14}O_4$
C = 64,6
H = 10,8

Auch der Phocenäther besitzt die gleichen Eigenschaften wie der Valerianäther.

---

2) *Verfahren zur Wiederbelebung der thierischen Kohle.*

Zur Wiederbelebung der bei Raffination des Zuckers angewendeten thierischen Kohle ist von Pelouze (*Journ. de Pharm. et de Chim. 3e Sér. t. XXVI, 1854, pag. 443*) ein Verfahren angegeben worden, das sich auf die Eigenschaft der kaustischen oder kohlensauren Alkalien gründet, die in der Thierkohle enthaltenen färbenden Substanzen derselben zu entziehen. Die weder durch Kalk noch durch Säuren von den Verunreinigungen zu befreiende Knochenkohle giebt diese besonders leicht in der Wärme an Wasser ab, das einige Procente kohlensaures Kali oder Natron, oder ätzendes Alkali enthält. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, die Kohle hat ihre frühere entfärbende Eigenschaft wieder. Das mit Alkali behandelte Knochenschwarz muss sorgfältig mit Wasser ausgewaschen werden, am besten zuerst mit kochendem und dann mit schwach angesäuertem Wasser, denn eine Spur in der Kohle zurückbleibendes *Alkali* oder Alkalisalz schwächt das Entfärbungsvermögen

bedeutend. Im Falle die Kohle mit einer grössern Quantität Kalk oder kohlensaurem Kalk imprägnirt ist, kann man auch wohl die Menge der Säure im Waschwasser vergrössern. Durch Abdampfung der Waschwässer und Calcination des Rückstandes kann das Kali oder Natron wieder gewonnen werden, im Falle es der Mühe werth ist.

---

3) *Notiz über die bei der Destillation ätherischer Oele übergehenden sauren Wässer.*

Von Dr. G. Wunder,
Assistent am I. Universitäts-Labor. in Leipzig.

Bekanntlich zeigen die bei der Destillation ätherischer Oele mit übergehenden sauren Wässer meist eine saure Reaction. O. Hautz hat vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung dieser sauren Wässer begonnen und in einer vorläufigen Notiz*) die Resultate, die er erhalten, mitgetheilt. Er hat in den bei Destillation der Oele von *Chamomilla vulgaris* und *Origanum Majorana* übergehenden sauren Wässern Essigsäure nachgewiesen. Doch war er in Folge seines Weggangs von Leipzig verhindert, die Arbeit zu vollenden. Dieselbe ist daher von mir fortgesetzt worden.

Das Material zur Untersuchung erhielt ich durch gütige Vermittlung des Herrn O. Hautz aus der Apotheke von Dr. Ficinus in Dresden. Die sauren Wässer waren an Ort und Stelle mit kohlensaurem Natron gesättigt und abgedampft worden. Die concentrirten Salzlösungen wurden mir zugeschickt. Ich dampfte sie zur Trockne ab, behandelte die Rückstände mit Alkohol, um das in grossem Ueberschuss vorhandene kohlensaure Natron zu entfernen. Der Alkohol wurde schnell abdestillirt, die im Rückstand befindlichen Salze wurden in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, darauf die Säuren abdestillirt. Die Destillate wurden mit kohlensaurem Natron oder kohlen-

*) Dies. Journ. LXII, 317.

saurem Baryt gesättigt und die Salze durch Umkrystallisiren gereinigt, resp. getrennt.

Ich untersuchte zunächst die bei Destillation der Oele von Cardamom (*Alpinia Cardamomum*), *Sem. Cinae* und Fenchel (*Anethum Foeniculum*) gebildeten sauren Wässer. Als von den mit Schwefelsäure zersetzten Natronsalzen die Säure abdestillirt wurde, ging eine völlig klare Flüssigkeit über, dieselbe war nicht durch ölartige Tröpfchen einer in Wasser schwer löslichen Säure getrübt. Das Destillat besass reinen Essigsäuregeruch. Es wurde mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wurde in heissem Wasser gelöst und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle wurden analysirt.

Die Resultate sind folgende:

1) Für das bei Destillation des Oels von *Alpinia Cardamomum* erhaltene saure Wasser:

0,4940 Grm. trocknes Silbersalz gaben 0,3188 Grm. Silber, entsprechend 64,54 p. C.

2. Für das bei Destillation des Fenchelöls erhaltene saure Wasser:

0,4348 Grm. trocknes Silbersalz gaben 0,2820 Grm. Silber, entsprechend 64,85 p. C.

3. Für das bei Destillation des Oels von *Sem. Cinae* (*Artemisia Santonica*) erhaltene saure Wasser:

0,2200 Grm. trockne Substanz gaben 0,1425 Grm. Silber, entsprechend 64,78 p. C.

Essigsaures Silberoxyd verlangt 64,67 p. C. Silber.

Bei Destillation der drei genannten Oele bildet sich also nur Essigsäure.

Von den Wässern dieser 3 Oele standen mir nur geringe Mengen zu Gebote, daher sich auch die Differenzen der gefundenen und berechneten Zahlen erklären; mehr Material lag mir bei Untersuchung des Wassers vom Oel aus der römischen Camille (*Anthemis nobilis*) vor.

Als von dem mit Schwefelsäure zersetzten Natronsalz die Säure abdestillirt wurde, ging eine Flüssigkeit über, auf welcher ölige Tropfen schwammen. Diese wurden von dem mit übergegangenen sauren Wasser getrennt. Letzteres wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Das Baryt-

salz gab, nachdem es durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt war, beim Uebergiessen mit Säure reinen Essigsäuregeruch.

0,8351 Grm. bei **100°** getrocknetes Barytsalz gaben beim Glühen **0,6435** Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend **0,4996** Grm. Baryt, d. i. **59,83** p. C. Baryt. Essigsaurer Baryt verlangt **60,0** p. C. Baryt.

Die öligen Tropfen wurden mit viel Wasser geschüttelt, mit Ammoniak bis fast zur Neutralisation und dann mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Das gefällte Silbersalz besass die Eigenschaften und die Zusammensetzung des baldriansauren Silberoxyds.

0,2130 Grm. trocknes Silbersalz gaben beim Verbrennen **0,1120** Grm. Rückstand, aus welchem beim Auflösen des Silbers in Salpetersäure **0,0005** Grm. Kohle erhalten wurden, gaben also **0,1115** Grm. Silber, d. i. **52,34** p. C. Baldriansaures Silberoxyd verlangt **52,17** p. C.

Die vom Silberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit setzte Krystalle ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren die Eigenschaften und die Zusammensetzung des buttersauren Silberoxyds besassen.

0,3605 Grm. trocknes Silbersalz gaben **0,1975** Grm. Silber, d. i. **54,79** p. C. Buttersaures Silber verlangt **54,78** p. C.

Bei Destillation des Oels aus der römischen Camille bilden sich also Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, wahrscheinlich auch Propionsäure, doch konnte dieselbe nicht mit hinreichender Sicherheit nachgewiesen werden.

---

4) *Rothe Tinte zum Zeichnen der Wäsche.*

Im *Journ. de Pharm. et de Chim. 3e Sér. t. XXVI*, 1854, *pag.* 442) ist eine Vorschrift zur Bereitung einer purpurrothen Tinte zum Zeichnen der Wäsche gegeben, deren Hauptbestandtheil Platinchlorid ist. Vor ihrer Benutzung taucht man die zu beschreibende Stelle der Wäsche in eine Lösung von:

12 Grm. kohlensaurem Natron,
12 „ Gummi arabicum,
45 „ reinem Wasser,

trocknet und glättet dieselbe, und schreibt dann auf die so präparirte Stelle der Wäsche mit einer Lösung von:

4 Grm. Platinchlorid
in 64 „ destillirtem Wasser.

Nach dem Trocknen der Schriftzüge übergeht man sie nochmals mit einer Lösung von:

4 Grm. Zinnchlorür (Zinnsalz)
in 64 „ destillirtem Wasser,

worauf sogleich die Buchstaben mit schöner Purpurfarbe hervortreten, welche unveränderlich ist und der Seife widersteht.

---

5) *Chromsäure.*

F. Margueritte giebt im *Journ. de Pharm. et de Chim. 3e Sér. t. XXVII*, 1855, *p.* 21 ein Verfahren an, zu beweisen, dass die Chromsäure die Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und selbst die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen austreibt. Er verfährt dabei folgendermassen:

In 2 gleich weite Glasröhren bringt er eine sehr verdünnte Lösung von saurem chromsauren Kali, welche natürlich in gleichen Volumen gleiche Färbung zeigt. Bringt man nun in eines dieser Gläser Krystalle irgend eines wasserfreien Salzes, welches die Flüssigkeit nicht verdünnen kann, ausser um sein Volumen, und folglich die Farbe nicht verändert, wie zum Beispiel Chlorkalium, salpetersaures Kali oder Ammoniak, schwefelsaures Kali oder Ammoniak, so bemerkt man bei Vergleichung beider Gläser, dass die Farbe der Flüssigkeit, zu welcher das Salz gesetzt wurde, merklich heller und mehr ins Gelbe ziehend geworden ist. Offenbar kann aber dieser Farbenwechsel nur erklärt werden durch eine Umwandlung eines Theiles sauren chromsauren Kalis in das neutrale Salz. Wenn dies der Fall ist, so muss nothwendig die überschüssige Chromsäure einen Theil der Basis des zuge-

setzten Salzes binden und eine entsprechende Menge Säure in der Flüssigkeit frei machen.

Eben so erwähnt der Verf. der Eigenschaft des sauren chromsauren Kalis, Borsäure und Kohlensäure, aus ihren entsprechenden Verbindungen, Borax und Soda, auszutreiben, auch hier unter Veränderung der Farbe und bei letzterer unter Entwicklung von Kohlensäure.

Fügt man dagegen umgekehrt Borsäure zu einer Lösung von neutralem chromsauren Kali, so erscheint unmittelbar darauf die rothe Farbe des sauren chromsauren Kalis, und ganz dieselbe Umwandlung wird durch eingeleitetes Kohlensäuregas hervorgebracht.

Schon der hier beobachtete Farbenwechsel lässt keinen Zweifel an der Bildung von saurem chromsauren Kali, und leitet man Kohlensäure in hinreichender Menge in die Flüssigkeit, so erhält man sogar einen Niederschlag von doppelt chromsaurem Kali.

Hieraus ergiebt sich, dass die Chromsäure, welche durch die schwächeren Säuren ausgetrieben wird, selbst stärkere Säuren auszutreiben vermag.

Es bildet dies eine Stütze für die von Margueritte mit Gay-Lussac vertheidigte Theorie der Theilung einer Base zwischen zwei Säuren, wenn man irgend eine Säure zu irgend einer Salzlösung bringt.

---

6) *Ueber die Gewinnung des Ammoniaks aus Gaswässern*

theilt Jul. Roth in einem Briefe an Nicklès (*Journ. de Pharm. et de Chim. 3e Sér. t. XXVII, 1855, p. 102*) folgendes Verfahren mit:

Er destillirt die Wässer, wie sie von der Gasfabrik kommen, über Aetzkalk ab und verwandelt nach hinreichender Concentration, wenn sie rein genug sind, das Ammoniak in Chlorammonium durch Sättigung. Zur Ausführung dieses Verfahrens benutzt er einen eigens construirten Apparat, der im Wesentlichen folgendermassen zusammengesetzt ist.

Aus einem 3 Quart fassenden Ballon wird Salzsäuregas entwickelt und strömt von hier aus durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Flasche in den aus Holz gefertigten Condensationsraum. Dieser hat in der oberen Wand eine durch ein Ventil geschlossene Oeffnung, durch welche derselbe mit einem darüber befindlichen kleineren hölzernen Gefäss communicirt, in welchem die Condensation beider Gase eigentlich vorgeht.

Von der andern Seite mündet gleichfalls eine Röhre in den grössern Condensationsraum, die dazu dient, das Ammoniakgas einzuführen. Dieses wird in einem Ballon, der 3 Quart kaustisches Ammoniak fasst, entwickelt und geht vor dem Zusammenkommen mit Salzsäure durch eine mit Aetzkalk gefüllte Flasche. Beide Entwicklungsröhren sind in dem Condensationsraum abgesperrt durch kleine Gefässe, welche Quecksilber enthalten, durch welches die Gase gezwungen sind zu strömen.

Es genügt, die beiden Ballons gelinde zu erwärmen, um die Gase zu entwickeln.

Die Absperrung ihrer Leitungsröhren durch Quecksilber ist nothwendig, da ohne diese Vorsichtsmassregel die Entwicklungsröhren bald verstopft und eine Explosion dadurch veranlasst werden würde.

Durch in dem Condensationsraum angebrachte verschlossene Thüren sieht man von Zeit zu Zeit nach, ob sich auf dem Quecksilber keine für das Gas undurchdringliche Schicht gebildet hat, welche im Falle ihres Entstehens leicht wegzunehmen ist.

---

7) *Ueber die künstliche Bildung von ätherischem Senföl.*

Von N. Zinin.

(Bullet. de St. Petersbourg.)

Beschäftigt mit Untersuchungen über die Substitutionsprodukte durch Gruppen der Reihe C_nH_{n-1}, namentlich der mir mehr zugänglichen Haloidverbindungen der Gruppen C_4H_3 und C_6H_5, habe ich unter anderem gefunden, dass *das ätherische* Senföl nichts anderes ist, als ein Produkt

der Ersetzung von Wasserstoff in der Schwefelblausäure durch die Propylenylgruppe C_6H_5. Wenn man nämlich alkoholische Auflösungen von Schwefelcyankalium und des von Berthelot entdeckten Jodpropylen (*Compt. rend.* 16. Oct. 1854, p. 745) zusammen destillirt, so erhält man eine alkoholische Flüssigkeit, aus welcher sich beim Vermischen mit Wasser ein ölartiger, farbloser oder nur wenig gelblich gefärbter Körper ausscheidet. Unterwirft man diesen der Destillation, und fängt das zwischen 145 bis 150° C. übergehende, den bei weitem grössten Theil ausmachende, Destillat besonders auf, so zeigt dieses alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des ätherischen Senföls. Ich habe aus demselben Thiosinammin dargestellt, welches alle Eigenschaften des aus natürlichem Oele gewonnenen besass und mich auch durch die Analyse von der Identität der beiden Körper überzeugt. Der Process dieser künstlichen Bildung des ätherischen Senföls wird durch folgende einfache Gleichung ausgedrückt:
C_6H_5I und C_2NKS_2 geben KI und $C_2N(C_6H_5)S_2 = C_8H_4NS_2$.

---

8) *Vorläufige Notiz über Verbindungen des Amyls mit Antimon.*

In der Absicht, die dem Stibmethyl und Stibäthyl analogen Stibamylverbindungen darzustellen, liess Herr Scheibler, mein Assistent, Jodamyl auf Antimonkalium in einer Kohlensäureatmosphäre einwirken und zog das Produkt mit Aether aus, da sich von der Masse nichts abdestilliren liess, ohne dass tief greifende Zersetzung eintrat.

Die ätherische Lösung entwickelte mit Salpetersäure rothe Dämpfe und löste Jod in der Kälte farblos auf, in der Wärme färbte sich bei Zusatz von mehr Jod die Flüssigkeit ein wenig und schied dann eine gelbe Jodverbindung aus, die sich beim Verdunsten vermehrte. Aus dem eingetrockneten Rückstand zog dann Aether eine farblose, in grossen Prismen anschiessende Jodverbindung aus, während die gelbe Verbindung unlöslich zurückblieb. Die farblose Jodverbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol

und Aether löslich, sie schmilzt in sehr gelinder Wärme und erstarrt krystallinisch beim Erkalten.

Lässt man die ursprüngliche ätherische Lösung freiwillig an der Luft verdunsten, so scheidet sich reichlich ein weisses Pulver aus, welches löslich in Alkohol ist, mit Salpetersäure und Salzsäure krystallisirbare Verbindungen giebt, die in Wasser schwer löslich und durch Ammoniak fällbar sind. Mit Kalium erhitzt, giebt das weisse Pulver Kali und schwere ölähnliche Dämpfe von durchdringendem Geruch.

Der Rückstand vom Verdunsten der ätherischen Lösung, wieder in Aether gelöst, giebt beim Verdunsten dieser Lösung eine gummiartige, rissige Masse, die mit Salpetersäure und Essigsäure krystallisirbare Salze liefert. Das salpetersaure Salz schmilzt auf erwärmtem Wasser und löst sich nachher darin auf, die Lösung wird durch Kali vorübergehend, durch Ammoniak nicht gefällt, bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure bilden sich weisse Niederschläge.

Nach dem Vorstehenden scheint es, als ob durch Einwirkung des Antimonkaliums auf Jodamyl zwei in Aether lösliche Radikale entstehen, deren eines Oxyd in Aether unlöslich, während das andere darin löslich ist.

Das Resultat der analytischen Untersuchungen, mit denen Herr Scheibler eben beschäftigt ist, wird seiner Zeit mitgetheilt werden. W.

---

9) *Dufrenoysit und Binnit.*

Zu der Abhandlung des Hrn. Sartorius v. Waltershausen (d. J. Bd. LXIV, 444) bemerkt J. Ch. Heusser (Pogg. Ann. XCIV, 334), dass er schon in den Mittheilungen der Zürcher naturforschenden Gesellschaft vom vorigen Jahre ebenfalls ein von dem regulären Dufrenoysit verschiedenes 2 + 2- oder 2 + 1-gliedriges Mineral aus dem Dolomit des Binnenthals angekündigt habe, wovon neue *Messungen* ihn überzeugten, dass es 2 + 2-gliedrig sei. Er

stimmt ferner nicht der Namensänderung von Sart. v. W. bei, sondern hält es für besser, den alten Namen Dufrenoysit für das reguläre Mineral beizubehalten und dem 2+2-gliedrigen den Namen *Binnit* zu ertheilen, wie dies auch schon bei den Schweizer Mineralogen allgemein üblich und auch schon von H. Krantz in seinem letzten Catalog angewandt sei.

Ob die merkwürdigen Resultate der chemischen Analyse des Herrn Sart. v. W. bestätigt werden, wird die jetzt in der Ausführung begriffene Analyse des Hrn. Stockar-Escher lehren, mit deren Ergebnissen auch der Verf. seine krystallographischen Untersuchungen veröffentlichen will.

10) *Ueber den Klinochlor von Achmatowsk.*

Dieses Mineral, welches v. Kobell (dies. Journ. XVI, pag. 470) mit dem Namen Ripidolith belegte und zum 3+1-axigen (hexagonalen) System zählte, stimmt in seinen Eigenschaften mit dem aus der Grafsch. Chester in Pennsylvanien von Blake (dies. Journ. LV, 121) optisch und von Craw (dies. Journ. LVI, 315) chemisch untersuchten so überein, dass N. v. Kokscharow (Pogg. Ann. XCIV, pag. 216) dieselben für identisch hält. Bei genauerer krystallographischer Untersuchung, auf deren Resultate wir in die Originalabhandlung verweisen, fand jedoch Koksch, dass die Krystalle nicht hexagonal, sondern 2+1-gliedrig (monoklinoëdrisch) seien. Häufig finden sich Zwillinge und Drillinge.

Das Mineral ist bekannt durch seinen ausgezeichneten Dichroismus; durch die basische Fläche gesehen erscheint es smaragdgrün, durch die Seitenflächen braun oder hyazinthroth. Nach einer oberflächlichen Prüfung ist das Mineral optisch zweiaxig und der Verf. hält es für möglich, dass beide optische Axen in der Ebene des klinodiagonalen Hauptschnitts liegen.

Das Strichpulver des Minerals ist lichtgrünlich-weiss, fettig anzufühlen. Vor dem Löthrohr auf Kohle blättert sich nach G. Rose der Klinochlor auf, wird gelblichbraun

und undurchsichtig. In der Platinzange schmilzt er an den äussersten Kanten zu einem schwarzen Glas. Im Kolben giebt er Wasser ohne Spuren von HF. Borax giebt Eisenreaction, Phosphorsalz eben so, Soda eine aufgequollene, braune, schwer schmelzbare Masse. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er völlig zersetzt.

Die Analysen, welche v. Kobell (a. a. O.), Varrentrapp (G. Rose, Reise nach dem Ural. II, 127) und Marignac (*Ann. de Chim. X*, 430) angestellt haben, differiren nicht sehr von einander. Varrentrapp berechnet daraus die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}_3\\ \dot{Fe}_2\end{matrix}\right\}\ddot{Si}+\ddot{Al}\ddot{Si}+2\dot{Mg}\dot{H}_2$$

welche sich von der Craw's (a. a. O.) und der neuern v. Kobell's über den Klinochlor von Markt Leugast (dies. Jour. LXII, 96) nicht bedeutend unterscheiden.

Nachträglich bemerkt v. Kokscharow (Pogg. Ann. XCIV, 336), dass, wenn man eine der optischen Axen jenes Minerals winkelrecht auf der Klinodiagonal-Polkante der Hemipyramide $-{}^2/_3P$ annimmt, die Axe mit der Spaltungsfläche einen Winkel $= 58^0,50'$ macht, und setzt man dasselbe für die andere Axe zur Polkante der Hemipyramide ${}^3/_4P$ voraus, so ergiebt sich zur Spaltungsfläche ein Winkel $= 26^0,37'$, Zahlen, welche sehr nahe mit denen Blake's (s. oben a. a. O.) übereinstimmen.

---

11) *Elektrolytische Darstellung der Metalle der Alkalien und Erden.*

Die von Bunsen früher (dies. Journ. LXIII, 255) angekündigte Mittheilung über die Versuche, welche Matthiessen in Bezug auf die Darstellung der Metalle der Erden auf elektrolytischem Wege angestellt, hat Letzterer jetzt gegeben (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, pag. 277). Das Resultat ist folgendes:

Die schwer reducirbaren Metalle Calcium und Strontium hat früher wohl kein Experimentator rein dargestellt,

denn die bisherigen Angaben über deren Eigenschaften weichen so sehr von denen, die der Verf. beobachtete, ab, dass die frühern Darsteller andere Körper für jene Metalle gehalten haben mögen.

Die Isolirung des *Calciums* bietet besondere Schwierigkeiten dar und bei dem Versuch ist namentlich eine hinreichende Stromdichtigkeit erforderlich, damit sich nicht am negativen Pol Kalkerde statt des Metalls abscheide. Am sichersten erhält man das Metall auf folgende Art: Man stellt sich zunächst aus 2 Atomen CaCl, 1 At. SrCl und 1 At. NH_4Cl ein leicht schmelzbares Doppelsalz dar, welches nach Verflüchtigung des Salmiaks zersetzt wird. Und zwar geschieht die Zersetzung in einem kleinen Porzellantiegel über Kohlenfeuer oder der Spirituslampe, indem man einen möglichst grossen positiven Kohlenpol und einen nur zwei Linien langen negativen Pol aus eisernem Claviersaitendraht (No. 6.) wählt, welcher mit einem stärkeren, bis dicht an die Oberfläche der schmelzenden Mischung reichenden Draht verbunden ist. An dem feinen Clavierdraht setzen sich kleine Kügelchen des reducirten Calciums ab, während an dem dickern Draht sich eine kleine Kruste der erstarrten Mischung bildet. Diese zieht man sammt dem feinen Draht von 3 zu 3 Minuten aus der schmelzenden Masse heraus, zerdrückt sie in einer Reibschale und liest die ausgeplatteten Körnchen des Metalls heraus. Um grössere Kügelchen zu erhalten, kann man eine fein zugespitzte Stricknadel mit der Spitze in einzelnen Intervallen in die schmelzende Salzmischung eintauchen und wieder an die Oberfläche bis zum Erscheinen eines kleinen Flammenbogens emporziehen. Dadurch wird abwechselnd Abkühlung und so starke Erhitzung bewirkt, dass das pulverförmig abgeschiedene Metall zu Kügelchen schmilzt. In grössern Kugeln dieses Metall zu erhalten, ist deshalb unmöglich, weil sein Schmelzpunkt höher liegt als der Temperaturgrad, bei welchem das Gemisch, aus dem es reducirt wird, auf der Oberfläche eine erstarrende Kruste bekommt und diese letztere ist durchaus erforderlich, sonst steigen die reducirten Metallkügelchen in dem

spec. schwereren Salzgemisch in die Höhe und verbrennen sogleich wieder.

Die Eigenschaften des auf die angegebene Weise gewonnenen Calciums sind folgende: Farbe hellgelb wie Glockenmetall oder mit Silber legirtes Gold, sehr glänzend auf frischer Fläche; Bruch hakig bis körnig; Härte nahe der des Kalkspaths; Dehnbarkeit sehr bedeutend, lässt sich schneiden, bohren, feilen und zu Blechen aushämmern, die jedoch spröde werden und sich nicht biegen lassen. In vollkommen trockner Luft oxydirt sich das Calcium nicht leicht, in feuchter aber überzieht es sich sehr schnell mit einer grauen Schicht und endlich wird es Kalkerdehydrat. Auf dünnem Platinblech erhitzt schmilzt es in der Rothgluth und verbrennt mit höchst intensivem Lichtglanz. In Chlor, Brom und Jodgas zeigt es erhitzt ebenfalls Feuer-Erscheinung, auch mit kochendem Schwefel, aber nicht mit Phosphordampf. Warm zusammengerieben bildet es mit Quecksilber ein weisses Amalgam. Das Metall zersetzt Wasser und verdünnte Salz- und Schwefelsäure unter heftiger Gasentwicklung, auf verdünnter Salpetersäure entzündet es sich oft, von kalter concentrirter Salpetersäure wird es gar nicht angegriffen, erst nahe beim Kochpunkt oxydirt es sich.

Wird Wasser als erregende Flüssigkeit angewendet, so verhält sich Calcium gegen Kalium und Natrium negativ, gegen Magnesium positiv. Trotz dessen kann durch Kalium oder Natrium aus Chlorcalcium das Calcium nicht abgeschieden werden. Denn elektrolysirt man ein schmelzendes Gemenge von $2NaCl + CaCl$ oder von $KCl + CaCl + NH_4Cl$, so scheiden sich an dem fein zugespitzten Eisendraht, der als negativer Pol dient, grosse Natriumkugeln aus, die, wenn man sie auffängt, ehe sie an der Oberfläche verbrennen, kaum eine Spur von Calcium enthalten. Macht man den Versuch über der Spirituslampe, so dass sich, wie oben angegeben, eine Kruste auf der schmelzenden Masse bildet, so kann man bald eine ziemliche Menge Natrium oder Kalium gewinnen, indem man den erkalteten Tiegel unter Steinöl seines Inhalts entleert. Die Zersetzung *geht so* leicht vor sich, dass sie in Vorlesungen vorge-

nommen werden kann. Das erhaltene Kalium oder Natrium ist fast völlig frei von Calcium.

Der Verf. hat versucht, die in der schmelzenden Masse aufsteigenden Kügelchen des reducirten Metalls unter einer glockenartigen Vorrichtung von Glas oder Thon aufzufangen. Man erhält aber dabei kein reines Metall, weil durch dasselbe stets etwas Silicium reducirt wird und dieses noch obendrein die Zusammenschmelzung des Metallpulvers zu einem Regulus verhindert. Wendet man als negativen Pol Platindraht an, so bildet das Erdmetall damit eine spec. schwere und leichtschmelzbare Legirung, die in grossen Körnern am Boden des schmelzenden Chlorids sich ansammelt.

Die Anzahl der Bunsen'schen Elemente, welche der Verf. zu seinen elektrolytischen Versuchen anwandte, betrug vier bis sechs, gewöhnlich sechs.

---

12) *Ueber das Aluminium.*

Zufolge einer Mittheilung von Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, p. 365) hat derselbe von Herrn Deville eine Medaille aus Aluminium von der Grösse eines Zweithalerstücks erhalten, welche sehr scharf ausgeprägt den Kopf Napoleon's III. enthält und eine Vorstellung von der Geschmeidigkeit jenes Metalls und seiner bedeutenden Anwendbarkeit giebt, wenn es einmal auf wohlfeilere Weise darstellbar sein wird. In der That ist Deville damit beschäftigt, das Aluminium pfundweise darzustellen, und zwar scheint er als die wohlfeilere Methode die Zersetzung des Chloraluminiums durch Natrium vorzuziehen, da er durch seine Verbesserungen im Prozess der Natriumgewinnung dahin gelangt ist, das Natrium wohlfeiler als bisher zu erhalten.

Gleichzeitig macht Wöhler darauf aufmerksam, dass eine Mittheilung von ihm an Dumas, betreffend das Aluminium, in dem Cosmos des Abbé Moigno aufgenommen

ist, welche den Sinn seiner Worte gänzlich entstellt wiedergiebt, während der wahre Wortlaut sich in No. 45 der *Revue de l'instruction publique* von 1855 findet.

13) *Ueber Manganoxyduloxydhydrat.*

Bekanntlich scheidet sich aus einer mit überschüssigem Salmiak versetzten Lösung von Manganchlorür bei Zusatz von Ammoniak ein braunes Pulver allmählich aus, welches für Manganoxydhydrat gehalten wird. J. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, p. 372) hat gefunden, dass dieses Oxyd nicht die Zusammensetzung von $\dot{H}\ddot{M}n$ besitzt, sondern eine Verbindung $\dot{M}n_2\ddot{M}n$ mit Wasser sei. Diese Formel kann natürlich auch durch $\dot{M}n\ddot{M}n$ ausgedrückt werden, aber die Eigenschaften des Körpers machen die Formel $\dot{M}n_2\ddot{M}n$ wahrscheinlicher.

Man erhält diese Verbindung auf dreifache Art:

1) Man versetzt eine salmiakhaltige Manganchlorürlösung mit überschüssigem Ammoniak und lässt sie längere Zeit unter zeitweiligem Ersatz des verdunsteten Ammoniaks an der Luft stehen. Der zuerst entstandene dunklere Niederschlag wandelt sich bald in einen voluminösen heller gefärbten um und nach einer gewissen Zeit enthält die Flüssigkeit kein Mangan mehr. Auf dem Boden befindet sich dann ein ziemlich dichtes braunes Pulver, welches etwas $\dot{M}n\ddot{C}$ und sehr wenig eines sauerstoffreichen Oxyds neben der obigen Verbindung enthält. Das $\dot{M}n\ddot{C}$ entfernt man daraus durch Kochen mit Salmiaklösung, aber die höhere Oxydationsstufe bleibt beigemengt.

2) Trägt man in eine ammoniakalische Lösung von Manganchlorür Mangansuperoxydhydrat ein und erhitzt allmählich, so erhält man die gewünschte Verbindung auch und zwar rein. Dasselbe geschieht, wenn man eine salmiakhaltige, mit überschüssigem Ammoniak versetzte Manganchlorürlösung anwendet. Das zu diesem Zweck erforderliche Mangansuperoxydhydrat bereitet man am besten

durch Behandlung eines mit überschüssigem kohlensauren Natron gefällten Manganchlorürs mit Chlor, Auswaschen des schwarzen Pulvers mit salpetersäurehaltigem Wasser und Versetzen des nassen Schlamms mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Das so ausgeschiedene Oxyd ist wirklich Superoxydhydrat, welches aber bei der Analyse stets etwas Sauerstoff zu wenig gab, da es mit oxydirbaren Stoffen in Berührung leicht Sauerstoff abgiebt. Es muss zur Darstellung jener oben erwähnten Oxydationsstufe stets feuchtes und fein zertheiltes Superoxydhydrat verwendet werden.

3) Erwärmt man Mangansuperoxydhydrat mit einer ammoniakalischen Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, so bildet sich ebenfalls $\dot{Mn}_2\ddot{Mn}$, während bekanntlich die Einwirkung der Lösung von $\ddot{S}$ in Wasser auf $\ddot{Mn}$ sofort $\dot{Mn}\ddot{S}$ erzeugt.

Die wasserhaltige Verbindung $\dot{Mn}_2\ddot{Mn}$ ist lebhaft gelbbraun mit einem Stich ins Rothbraune, in Flüssigkeiten dicht, fast körnig, verändert sich nicht durch Kochen mit Salmiaklösung, wird durch verdünnte Säuren in $\dot{Mn}$, welches sich löst, und in $\ddot{Mn}$, welches als Hydrat ungelöst bleibt, zerlegt. Beim Erhitzen hinterlässt sie $\dot{Mn}\ddot{Mn}$, dessen Farbe je nach der Temperatur gelb, braungelb oder braunroth ist. Ihr Wassergehalt beträgt etwa 5 p. C.

---

14) *Chemische Untersuchung von Ichthyosismasse.*

Die mechanisch gereinigten Rinden, welche in einem Falle von Ichthyose untersucht wurden, zeigten nach J. Schlossberger (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, p. 333) folgendes chemische Verhalten;

Bei 120° getrocknet verloren sie 6—8 p. C. Wasser, mit Aether extrahirt 2,7—11,1 p. C., grösstentheils Fett und Cholesterin. Die Asche des Rückstandes betrug 1 bis 1½ p. C.

Der *Horntheil* der Massen, d. h. der in Alkohol, Aether und Wasser unlösliche Theil beträgt ungefähr 90 p. C. und

darüber, besteht aus Schichten von Epidermisplättchen, die nach Behandlung mit verdünnter kochender Kalilauge aufquellen und als runde, kernlose Zellen erscheinen. Nach Behandlung mit etwas Salzsäure enthaltendem Wasser liess sich der Rückstand leicht pulvern und gab ein hellgelbes, stark alkalisches Pulver, welches mit Flamme verbrannte. Dasselbe löste sich nicht in starker Kalilauge, auch nicht in Mineralsäuren. Der Verf. behauptet, dass diese Indifferenz überhaupt ein Kennzeichen völlig ausgebildeter Hornsubstanz sei. Im Papin'schen Topf, bei 3 Atmosphären Druck gekocht, löste sie sich nicht, die Lösung enthielt Ammoniak, klebte nicht und gab beim Eindampfen keine Gallerte, sie wurde von $\dot{F}eCl_3, \bar{A}$ und Alaun nicht getrübt. Mit concentrirter Salzsäure digerirt quoll der Horntheil auf und zeigte leicht violette Färbung, die Membranen aber hatten sich nach langer Zeit noch nicht gelöst. Aehnlich wirkte starke Schwefelsäure unter röthlicher Färbung. Wurden die vorher nicht extrahirten Rindenmassen mit englischer Schwefelsäure behandelt, so färbten sie sich, namentlich an der Oberfläche, blaugrün, was die mit Aether behandelten nicht thaten. Millon's Reagens (dies. Journ. XLVII, 350) färbte röthlich, Salpetersäure gelb und bei nachherigem Zusatz von Alkalien orange.

Um die Substanz Behufs der Elementaranalyse völlig zu reinigen, wurde sie mit Alkohol bis zur gänzlichen Erschöpfung behandelt, dann mit salzsäurehaltigem Wasser. Das Ergebniss der Analyse war in 100 Th.:

C	51,85	51,53
H	7,10	6,89
N	17,96	
S	1,29	
O	23,0	(aus dem Verlust berechnet)

Die Verbrennung geschah mit $\dot{P}b\ddot{C}r$, die Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk und die Schwefelbestimmung mittelst gereinigten Salpeters und Kalihydrat.

Demnach schliessen sich die Ichthyosisrinden am nächsten den Horngeweben von höherem Kohlenstoffgehalt, wie Nägeln, Fischbein, Haaren, an.

Als die alten Ichthyosisrinden mit 80 procentigem Weingeist wiederholt ausgekocht waren, lieferte die gelbe Flüssigkeit beim Verdunsten ein rothgelbes Extract von saurer Reaction. Unter dem Mikroskop liessen sich viel Oeltropfen und Krystalle von Kochsalz und Cholesterin erkennen. Wenig Weingeist zog den Farbstoff aus und eine Fettmasse, die trocken erhitzt Acroleïn entwickelte, blieb zurück. Aus Aether krystallisirte von diesem Gemenge eine Substanz, ähnlich wie Stearinsäure oder Margarinsäure (?); durch Destillation mit verdünnten Mineralsäuren konnte keine flüchtige fette Säure daraus abgeschieden werden. Die weingeistige Lösung, die sauer reagirte und den Farbstoff enthielt, schied an den Wänden des Glases liniengrosse, gelbliche Krystalle ab, die aus Wasser umkrystallisirt, stark sauer reagirten und in kaltem Wasser schwer, in Aether wenig, in Weingeist ziemlich löslich und farblos waren; mit Natronkalk erhitzt gaben sie Ammoniak, auf Platinblech schmolzen sie und verkohlten nachher, die Kohle verbrannte ohne Rückstand. Im Glaskölbchen geschmolzen entwickelten sie einen zum Husten reizenden Dampf und ein weisses Sublimat, später Geruch nach Blausäure. Mit Silberlösung gaben sie einen käsigen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag. Sie verhielten sich also wie *Hippursäure*.

Der Harn des Kranken, von welchem die Ichthyosisrinden stammten, enthielt kaum bemerkbare Mengen Hippursäure und einen normalen Gehalt an Harnstoff und Harnsäure; letztere war auch nicht in den Rinden zu entdecken. Die Hippursäure scheint aber nur in alten Rinden, nicht in jungen vorzukommen.

Der alkoholische Auszug der Rinden reagirte nicht auf Harnstoff, auch nicht auf Kreatin oder Kreatinin, eben so wenig auf Milchsäure; aber Spuren ameisensaurer Salze schienen darin anwesend zu sein, wenigstens reducirte er $\dot{H}g\ddot{N}$ und $\dot{A}g\ddot{N}$.

Aus den frischen Schuppen zog Wasser weder Eiweiss noch Käsestoff aus und obwohl sie mit Schwefelsäure roth wurden, liess sich doch kein Zucker darin finden. Der

wässrige Auszug enthielt ausser den sogenannten Extractstoffen nur die gewöhnlichen löslichen Salze des Thierkörpers.

Die Asche der Ichthyosisrinden war stets auffallend gelblich gefärbt und enthielt gar keine oder nur sehr wenig kohlensaure und vorherrschend in Wasser unlösliche Salze. Die Lösung in Wasser reagirte neutral und enthielt nur NaCl, KCl und etwas $\dddot{C}aS$, die salzsaure Lösung des Rückstandes enthielt $\ddot{F}e$, $\dot{C}a$, $\dot{M}g$, $\dddot{P}$.

100 Th. des in Wasser unlöslichen Theils der Asche bestanden aus:

Kieselerde		29,6
Phosphors.	Eisenoxyd	9,2
„	Kalk	43,9
„	Magnesia	17,3

100 Th. des in Wasser löslichen Theils enthielten:

Chloralkalien, vorherrschend NaCl	90,9
Schwefelsaure Kalkerde	9,1

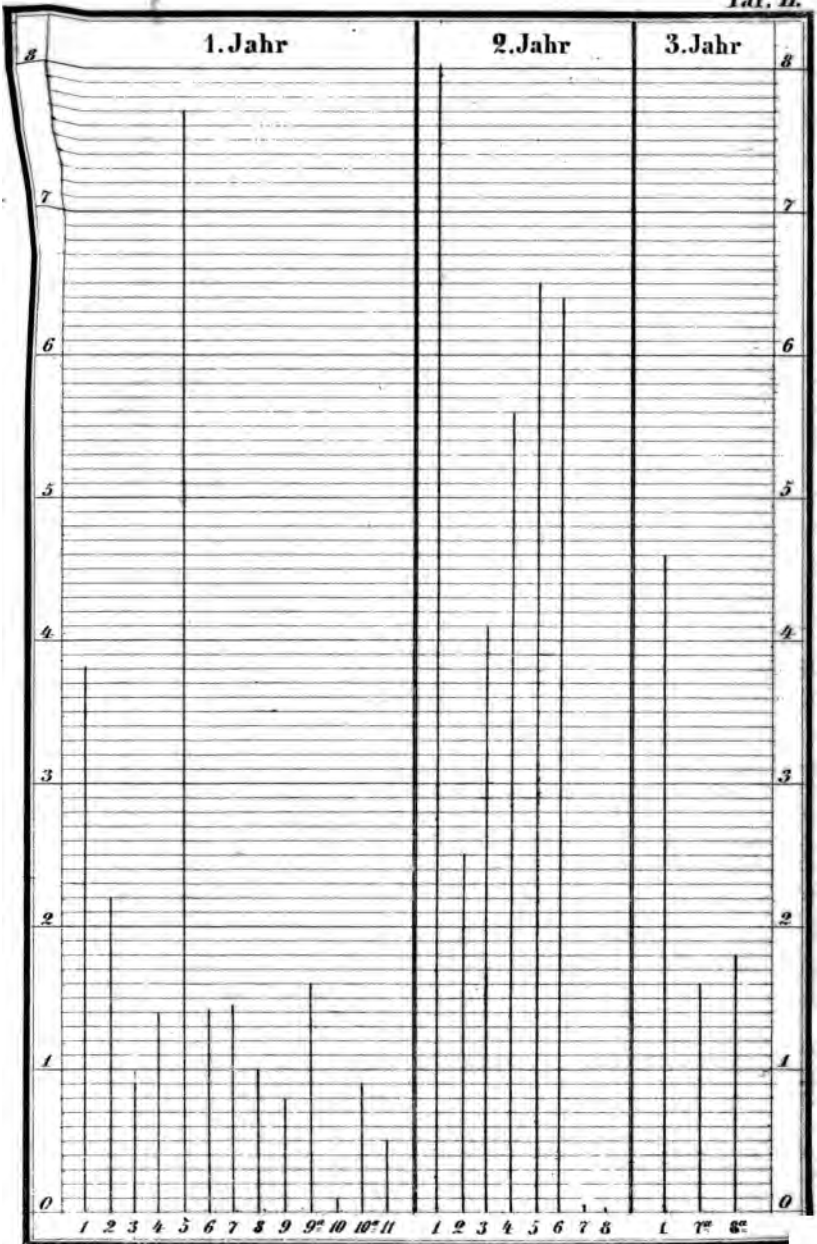
---

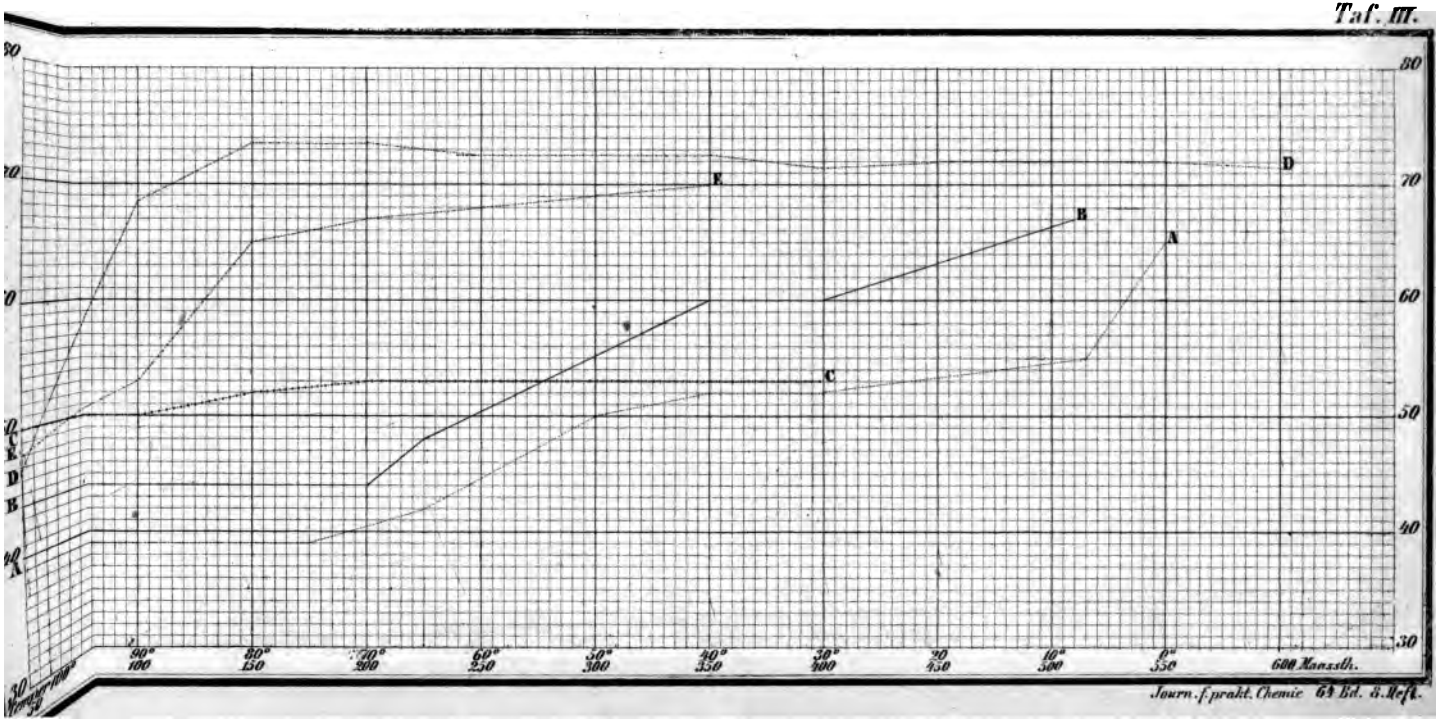
15) *Reines farbloses Naphthalin*

gewinnt man nach J. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, pag. 383) am bequemsten auf folgende Art: Etwa $^1/_2$ Pfd. des rohen Naphthalins giebt man in eine grosse Porzellanschale, dreht einen Bogen Fliesspapier darüber und stellt die Schale in ein Sandbad. Nach einigen Stunden findet man die Schale mit den schönsten weissen Krystallen von Naphthalin ausgekleidet, die entfernt werden. Bei weiterer Fortsetzung der Sublimation ist es dann zweckmässig, die am Boden der Schale befindliche schwarze Masse mit einigen Scheiben Fliesspapier, welche das Oel einsaugen, zu bedecken. Die letzten Sublimationsprodukte sind gelblich.

Weder die Sublimation in Glasgefässen, noch die im Mohr'schen Benzoësäure-Apparat ergaben so befriedigende Resultate, als die oben angeführte Methode.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.


1. Jahr
2. Jahr
3. Jahr
8
7
6
5
4
3
2
1
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 9a 10 10a 11
1 2 3 4 5 6 7 8
1 7a 8a


80
70
60
50
40
30
D
E
B
A
C
90°
100
80°
150
70°
200
60°
250
50°
300
40°
350
30°
400
20
450
10°
500
0°
550
600 Mansfth.